



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

- + *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
- + *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
- + *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
- + *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse <http://books.google.com>





BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE

12328 — PARIS, TYPOGRAPHIE LAHURE
Rue de Fleurus, 9

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DE PARIS

COMPRENANT
LE COMPTE RENDU DES TRAVAUX DE LA SOCIÉTÉ
ET
L'ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

Publiés en France et à l'Étranger

PAR MM.

J. BOUIS, PH. DE CLERMONT, P. P. DEHÉRAIN, CH. FRIEDEL,
CH. GIRARD, A. HENNINGER, F. DE LALANDE,
P. LE BLANC, A. RICHE, G. SALET, P. SCHÜTZENBERGER,
G. VOGT, E. WILLM & AD. WURTZ

ANNÉE 1872

1^{er} SEMESTRE. — NOUVELLE SÉRIE. — TOME XVII

LIBRARY
UNIVERSITY OF
PARIS
CALIFORNIA.
LIBRAIRIE HACHETTE ET C^{IE}

79, boulevard Saint-Germain

LONDRES, 48, KING WILLIAM STREET, STRAND

1872

GD1

36

12.12

1.17

Chem.
Library

LISTE ALPHABÉTIQUE
DES
MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DE PARIS (1)
(1872)

Siège de la Société : Rue Bonaparte, 44

(HÔTEL DE LA SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT)

SOUSCRIPTEURS PÉPÉTUELS

MM. ARMAND.

BERTHELOT.

BECKERS.

CAVENTOU (Eugène).

CLOEZ.

DUMAS (J. B.).

FRIEDEL (C.).

GUIGNET.

GUNDELACH.

LECOQ DE BOISBAUDRAN.

MARGUERITE.

MM. MICÉ.

MURRAY.

PERROT (Ad.).

ROUSSILLE.

SALET.

SCHREURER-KESTNER.

THENARD (baron).

TUTSCHEFF.

WILLM (Ed.).

WURTZ (Ad.).

MEMBRES RÉSIDANTS

MM. ALPROY-DUGUET, à Aubervilliers, rue Landy, usine de Saint-Gobain.

ASSELINE.

AUDOUIN (Paul), 6, rue Condorcet.

BALARD [de l'Institut], 100, rue d'Assas.

(1) *MM. les membres sont instamment priés de donner connaissance aux Secrétaires ou à l'Agent de la Société des changements survenus dans les adresses. (Affranchir.)*

- MM. BARDET (God.), 76, rue de Seine.
BARRAL, 66, rue de Rennes.
BÉRARD (Paul), 80, rue de Grenelle.
BERNARD, 71, chaussée du Maine.
BEATHELOT (M.), souscripteur perpétuel, membre du conseil de la Société,
57, boulevard Saint-Michel.
BERTRAND (Émile), ingénieur.
BILLAUDOT, place de la Sorbonne.
BOUCEARDAT (Gust.), 8, rue du Cloître-Notre-Dame.
BOULHET, 56, rue de Bondy.
BOUIS (Jules), secrétaire de la Société, hôtel des Monnaies.
BOURGCOIN, hôpital des Enfants-Malades.
BOURGOUIGNON, 43, rue de la Victoire.
BOUTMY (Eugène), 24, rue de Condé.
BRIOS, 4, rue de la Douane.
BRUNET, 14, rue Mayet.
BUIGNET, 3, rue de Médicis.
BYASSON, pharmacien en chef à l'hôpital du Midi.
CAROURS (A.) [de l'Institut], hôtel des Monnaies.
CARLET, 49, rue de Paradis-Poissonnière.
CASTELHAZ (J.), 19, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie.
CAVENTOU (Eugène), trésorier de la Société, souscripteur perpétuel, 51 bis,
rue Sainte-Anne.
CHAMPION, 7, rue de Turin.
CHATIN, 5, rue Blainville.
CHRISTOPLE, 56, rue de Bondy.
CLERMONT (de), membre du conseil de la Société, 8, boulevard St-Michel.
CLOEZ, membre du conseil de la Société, souscripteur perpétuel, 7, rue
Linné.
COPPET (De), 26, avenue de Friedland.
CORNU, membre du conseil de la Société, 37, boulevard Saint-Michel.
CROULEBOIS (Marcel), 16, rue de la Sorbonne.
DAREMBERG (G.), 1, rue de Seine.
DAVANNE, 82, rue Neuve-des-Petits-Champs.
DEBBAY, membre du conseil de la Société, 76, rue d'Assas.
DECAUX, 107, rue Notre-Dame-des-Champs,
DEHÉRAIN, vice-président de la Société, 15, rue de Madrid.
DEPOUILLY (Paul), 15, rue Levert, à Belleville.
DEPOUILLY (Ernest), 15, rue Levert, à Belleville.
DEVILLE (Henri-Sainte-Claire) [de l'Institut], membre du conseil de la So-
ciété, 47, rue de Madame.
DORVAULT, 7, rue de Jouy.
DUMAS (J. B.) [de l'Institut], président d'honneur de la Société, souscripteur
perpétuel, 69, rue Saint-Dominique-Saint-Germain.

- MM.** DUBOIS, 49, quai des Grands-Augustins.
DURIEZ (Léon), 19, rue Doudeauville, à la Chapelle.
FERNET, 93, rue des Feuillantines.
FORDOS, hôpital de la Charité, rue Jacob.
FREMY [de l'Institut], 33, rue Cuvier.
FRIEDEL (Ch.), membre du conseil de la Société, souscripteur perpétuel, à l'École nationale des mines.
FUMOZUE (Armand), 78, rue du Faubourg-Saint-Denis.
GAL, 53, rue Cardinal-Lemoine.
GATINE, 23, rue des Rosiers, au Marais.
GAUDIN fils, à Puteaux (Seine).
GAUTIER (Arm.), membre du conseil de la Société, 35, rue de Vaugirard
GIRARD (Aimé), 33, quai Bourbon.
GIRARD (Charles), membre du conseil de la Société, 2, rue Monge.
GODIN-DUCHAPT, 96, rue du Faubourg-Saint-Martin.
GRANGE, École pratique de la Sorbonne.
GRIMAUD, 104, rue d'Assas.
GUIGNET, souscripteur perpétuel, 106, rue Bonaparte.
GUILLAUMET, avenue du Château, à Puteaux (Seine).
GUYARD, 82, boulevard du Port-Royal.
HARDY, 61, rue des Saints-Pères.
HAUTEFEUILLE, 127, boulevard Saint-Michel.
HENNINGER, à l'École de médecine.
HORSIN-DÉON, 15, rue des Moulins.
HULOT, à l'hôtel des Monnaies.
JACQUELAIN, 34, rue de Vaugirard.
JANNETTAZ, 11, rue Guy-Labrosse.
JOFFRE (Jules), 16, rue d'Abbeville prolongée.
JUNGFLIECH, archiviste de la Société, à l'École polytechnique.
KRAFT.
LAIRE (G. de), 11, rue de Sèvres.
LALANDE (Félix de), 23, rue Bréa.
LAMY, vice-président de la Société, 77, boulevard Saint-Michel.
LAROCHÉ, 29, rue Miroménil.
LAUTH, vice-président de la Société, 2, rue de Fleurus.
LEBEL, à l'École de médecine.
LE BLANC (Félix), memb. du cons. de la Société, 9, r. de la Visille-Estrapade.
LELONG, 153, rue de Courcelles.
LEMOINE, 19, rue du Sommerard.
LHOTE, 51, rue de Dunkerque.
LUYNES (Victor de), 73, rue de Vaugirard.
MABILLE, 15, quai de Grenelle.
MARCUERITE, souscripteur perpétuel, 1, rue de Boulogne.
MARTIN (Émile).

- MM. MAUMENÉ**, 15, avenue de Breteuil.
MONTGOLFIER (De), 18, rue de Seine.
MONTREUIL, 9, rue Bonnet, à Clichy.
MUNTZ (Achille), préparateur au Conservatoire des arts et métiers, 2, rue Trézel.
NAQUET (Alfred), 2, passage Stanislas.
NOAILLON, 24, rue Duméril.
ORFILA (Louis), 2, rue Casimir-Delavigne.
PASTEUR [de l'Institut], à l'École normale supérieure, 45, rue d'Ulm.
PELIGOT (Eugène) [de l'Institut], hôtel des Monnaies.
PELOUZE (Eugène), 55, rue Saint-Lazare.
PERRAULT, 41, rue de Lafayette.
PERSONNE, membre du conseil de la Société, à l'hôpital de la Pitié.
PETIT, 8, rue Favart.
PISANI, 29, rue de l'Ancienne-Comédie.
PLÉSSY (Mathieu), 84, boulevard Saint-Germain.
POINSOT, 45, rue d'Hauteville.
POIRIER, manufacturier à Saint-Denis.
POPESCO (Chrétien-Philippe), 12, rue des Écoles.
PRUDHOMME (Maurice), laboratoire des hautes études de la Sorbonne.
PRUNIER (Léon), pharmacien en chef de l'hôpital de Lourcine.
RABOURDIN, interne à l'hospice des Enfants-Malades.
RAULIN, à l'École normale, 45, rue d'Ulm.
RIBAN, au Collège de France.
RICHE (Alfred), hôtel des Monnaies.
RICHT, 21, boulevard Haussmann.
RIGOUT, à l'École des mines.
RISLER (Ch.), 46, rue Jacob.
RODOMINSKY, 235, rue Saint-Jacques.
ROMIER (Alph.), 6, place Saint-Sulpice.
ROHART, 55, rue Legendre.
RONNA, 25, boulevard Haussmann.
ROUCHER, pharmacien en chef de l'hôpital du Gros-Caillou.
ROUSSEAU (Émile), 66, rue des Écoles.
ROUSSIN (Z.), 5, avenue de Villars.
SALET (Georges), vice-secrétaire de la Société, souscripteur perpétuel, 9, rue Thenard.
SALLERON, 24, rue Pavée, au Marais.
SCHLOESING, à la Manufacture nationale des tabacs.
SCHUTZENBERGER, président de la Société, 40, rue des Écoles.
SILVA, 33, rue Monsieur-le-Prince.
TERREIL, vice-secrétaire de la Société, 11, rue Royer-Collard.
THÉNARD (baron Paul) [de l'Institut], souscripteur perpétuel, 6, place Saint-Sulpice.

- MM. THIERCELIN** (D^r), 8, rue Vavin.
THOMASSI, élève au Laboratoire de la Sorbonne.
TISSANDIER, 3, rue Bleue.
TROOST, 16, rue Saint-Florentin.
UGARTE (S. de), 5, rue des Écoles.
VÉN, 24, rue Vieille-du-Temple.
VIGIER (G.), 60, rue du Bac.
VIGIER (Ferd.), 12, boulevard Bonne-Nouvelle.
VOST (G.), 14, rue de Rivoli.
WEST, 13, rue Bonaparte.
WEDLÈS, manufacturier à Clichy.
WILLM (Edmond), secrétaire de la Société, souscripteur perpétuel, 82, boulevard Mont-Parnasse.
WORMS DE ROMILLY, 22, rue Bergère.
WURTZ (Ad.) [de l'Institut], vice-président de la Société, souscripteur perpétuel, 27, rue Saint-Guillaume.
WYROUBOFF, membre du conseil de la Société, 5, rue des Beaux-Arts.
-

MEMBRES NON RÉSIDANTS

- MM. ALEXANDRE**, pharmacien à Bordeaux.
ALEXEYEFF, professeur à l'Université de Kiew (Russie).
ANDOUARD, pharmacien à Nantes.
ARMAND, souscripteur perpétuel, Varvarva, 11, à Moscou, maison Armand et fils.
BARDY, 26, boulevard Malesherbes.
BAUBIGNY, 2, rue de Compiègne, à Paris.
BAUMETZ, 38, rue de Belleville.
BECHAMP, professeur à la Faculté de médecine de Montpellier.
BECKERS, souscripteur perpétuel, à Toulazin (Russie).
BIDARD, à Rouen.
BLANK (Hugo), rue Meissenheim, à Bonn.
BLAS, professeur à Louvain (Belgique).
BOMBICCI, professeur à Bologne (Italie).
BOUSSEY, pharmacien à Saint-Denis-des-Îles (Gironde).
BOUSSINGAULT (Jos.), à Besançon.
BOUTLEROW, professeur à l'Université de Kasan (Russie).
BRIVET, à Salindres (Gard).
BUCHANAN, 10, Moray place, Édimbourg (Écosse).
BUCKNER, à Thann (Alsace).
CAIGNET, pharmacien, à Chauny (Aisne).
CALLET, pharmacien, à Nyon (Suisse).
CAMPARI, professeur à Sienna (Italie).

- MM.** CANNIZZARO, professeur à l'Université de Palerme (Italie).
CARLES, rue Sainte-Catherine, à Moissac (Tarn-et-Garonne).
CARRINGTON-BOLTON, à New-York.
CAVY, interne à la Pitié.
CHANCEL, à Montpellier.
CHARBONNIER, pharmacien à Clermont-Ferrand.
CHYDENIUS, à Helsingfors (Finlande).
CLARCK, à Glasgow.
CLÈVE, 12, Nonnalagatan, à Stockholm (Suède).
CORENWINDER, à Hambourdin (Nord).
CRACE-CALVERT, Royal Institution, à Manchester (Angleterre).
CRAFTS (J. M.), Cornell University à Ithaca (État de New-York).
DALTON (Santiago A.), 7, San Ignacio, à la Havane.
DARMSTAEDTER, 13, 14, Stralauer-Strasse, à Berlin.
DEPOUILLY (Charles), 21, rue de Bellefond, à Paris.
DESIGNOLLE, 3, rue Laffitte, à Paris.
DESSAIGNES, membre du conseil de la Société, à Vendôme (Loir-et-Cher).
DESAILLY, à Grandpré (Ardennes).
DEWALQUE, professeur à l'Université de Louvain (Belgique).
DOBROSLAWIN.
DOLLFUS (Eug.), à Mulhouse (Alsace).
DONNY, 49, rue Judaique prolongée, à Bordeaux.
DUCLAUX, professeur suppléant à la Faculté des sciences de Clermont (Puy-de-Dôme).
DUPRÉ, 107, Grande Rue, à Nancy.
DUVERNAY, pharmacien à Aix-les-Bains (Haute-Savoie).
FAUSTO SESTINI, Institut technique, à Rome (Italie).
FAVRE (P. A.), professeur à la Faculté des sciences de Marseille, membre du conseil de la Société.
FERREIRA (Antoine), à Rio de Janeiro (Brésil).
FILEOL, professeur à la Faculté des sciences de Toulouse.
FILIPUZZI, professeur à Padoue (Italie).
GAUTIER fils, chemin Corne-de-Cerf, cours Lafayette, à Lyon.
GAUTIER (D^r L.), à Melle (Deux-Sèvres).
GERARD (De), rue du Cannau, à Montpellier.
GROS-RENAUD, à Déville, près Rouen.
GUICHARD (P.), pharmacien à Charenton (Seine).
GUNDELACH, souscripteur perpétuel, à Mannheim (grand-duché de Bade).
HAAGEN, 6, Annastrasse, à Aix-la-Chapelle (Prusse).
HAEFFELY, 2, faubourg de Miroir, à Mulhouse (Alsace).
HENNINGER (Daniel), 1, rue da Alfandega, à Rio de Janeiro.
HENRIVAUX, chimiste, à Saint-Gobain (Aisne).
HENRY, professeur à l'Université de Louvain (Belgique).
HOFFACKER, à Stuttgart (Wurtemberg).

- MM. HOUZEAU**, professeur à l'École des sciences, à Rouen.
JODIN, à Stenay (Meuse).
JOULIN, ingénieur à la poudrerie nationale de Toulouse.
JOURDIN, 3, boulevard de Belleville.
JOUVIN, professeur à l'École navale, à Rochefort.
KEKULÉ (A.), professeur à l'Université de Bonn (Prusse).
KOECHLIN (Camille), à Mulhouse (Alsace).
KOECHLIN (Horace), à Niedermorschwiller (Alsace).
KOLB, ingénieur civil, à Amiens (Somme).
KOPP (Émile), professeur à l'École polytechnique de Zurich, 81, Oberstrasse (Suisse).
KOSMANN, à l'École de pharmacie de Strasbourg.
KUHLMANN (Frédéric), membre du conseil de la Société, à Lille (Nord).
LADENBURG, 4, Theaterstrasse, à Heidelberg (grand-duché de Bade).
LALANDE (De), à Ockna (Moldavie).
LATOUR, pharmacien en chef à l'hôpital militaire, à Lyon.
LAY, à Thann (Alsace).
LECOQ DE BOISEAUDRAN, souscripteur perpétuel, à Cognac (Charente).
LELOUP, à Arras (Pas-de-Calais).
LEMAIRE, 29, faubourg Saint-Jacques.
LENGELLÉ, pharmacien, à Tarbes.
LIEBEN, professeur à l'Université de Prague (Autriche).
LOIR, professeur à la Faculté des sciences, à Lyon.
LOUGUENINE, à Saint-Petersbourg.
MALAGUTI, membre du conseil de la Société, recteur de l'Acad., à Rennes.
MASSON, pharmacien à Épernay.
MARTIN (Louis de), 22, boulevard du Jeu-de-Paume, à Montpellier.
MAXWELL-LYTE, à Dax (Landes).
MEISENS, examinateur à l'École royale militaire, à Bruxelles.
MICÉ, souscripteur perpétuel, 60, rue de la Trésorerie, à Bordeaux.
MILLOT, professeur à l'École d'agriculture de Grignon.
MOIRoux, à Nantua (Ain).
MONNIER, pharmacien à Nyon (Suisse).
MONNOT, 362, rue Saint-Denis (Paris).
MONOYER (Ferdinand), rue de l'Ail, à Strasbourg.
MURRAY, souscripteur perpétuel, pharmacien à Buenos-Ayres.
OPPKINHEIM, 6, Hohenzollernstrasse, à Berlin.
PERRET, pharmacien à Moret (Seine-et-Marne).
PERROT (Ad.), souscripteur perpétuel, 8, rue de l'Hôtel-de-Ville, à Genève (Suisse).
PESIER, 11, rue de la Viewarde, à Valenciennes (Nord).
PATRAL, pharmacien à Marseille.
PHÉLUT (Ferd.), à Beaumont (Puy-de-Dôme).
PHIPSON, 4, the Cedars, Putney, à Londres.

- MM. **PIERRE** (Isidore), doyen de la Faculté des sciences, à Caen.
PIERREHUGUES, 18, rue du Canon, à Toulon.
PURGOLD (Th. de), 52, Furstatskaja, à Saint-Petersbourg.
RACK (Albert), à Mulhouse (Alsace).
REBOUL (E.), professeur à la Faculté des sciences de Besançon.
RENAUD, 1, rue Armeny, à Marseille.
RENAULT, pharmacien en chef de l'hôpital de Vaucluse, près Paris.
RICHARD, chimiste à Mulhouse (Alsace).
RISLER (Eugène), à Nyon (Suisse).
RITTER, Halle aux blés, à Strasbourg.
ROCHE, pharmacien, à Rochefort.
ROSENSTIEHL, 4 bis, faubourg de Belfort, à Mulhouse (Alsace).
ROUSSELLE, souscripteur perpétuel, 6, rue Boussairolles, à Montpellier.
SCHURER (Albert), à Thann (Alsace).
SCHURER-KESTNER, souscripteur perpétuel, à Thann (Alsace).
SCHURER (Oscar), à Thann (Alsace).
SCHLAGDENHAUFEN, à l'hôpital civil de Strasbourg (Alsace).
SCHLUMBERGER (Albert-Edouard), Mer-Rouge, à Dornach, près Mulhouse (Alsace).
SCHNEIDER, professeur à l'École professionnelle de Mulhouse (Alsace).
SICARD, pharmacien, à Noisy-le-Sec.
SIMPSON (Maxwell), 33, Wellington road, à Dublin (Irlande).
SIRAND, pharmacien à Grenoble.
STACKWITZ, professeur à Ploësk, par Varsovie (Pologne).
STAS (J.), de l'Académie royale de Belgique, 13, rue Juncker, à Bruxelles.
SUBBOTINE.
THIERRY-MIES, 8, rue des Bonnes-Gens, à Mulhouse (Alsace).
TOLLENS (Bernh.), à Göttingen.
TUTSCHEFF, souscript. perpétuel, professeur à l'Université de Kiew (Russie).
UZZELLI, à Livourne (Italie).
VELTEN, 41, rue Bernard-des-Bois, à Marseille.
VELTER, ingénieur civil, 3, rue Bailliet.
VIOLETTE, professeur à la Faculté des sciences, à Lille.
ZAVIZIANOS, pharmacien à Corfou (Grèce).
ZURCHER (Ch.), à Cernay (Alsace).

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 5 JANVIER 1872.

Présidence de M. Schutzenberger.

M. Ed. BARDET est nommé membre résidant.

M. Ferd. PHELUT, à Beaumont (Puy-de-Dôme), est nommé membre non résidant.

M. BOURGOIN expose le résultat de ses recherches sur la cathartine. Ce principe n'est pas un composé unique, mais un mélange d'acide chrysophanique, de glucose dextrogyre et de chrysophanine.

M. WEST, à l'occasion de la communication de M. Cornu sur la viscosité des mélanges liquides, exprime le désir que M. Cornu consigne dans un tableau les résultats numériques obtenus.

M. PETIT communique le résultat de ses expériences sur la conservation de l'acide cyanhydrique dilué à $\frac{1}{10}$ et $\frac{1}{1000}$. L'acide dilué au dixième s'est très-rapidement altéré, tandis que l'acide au millième, libre ou combiné, examiné après six mois, avait conservé à peu de chose près son titre initial. De plus, en diluant à $\frac{1}{1000}$ l'acide au dixième qui a déjà subi une altération notable, la décomposition s'arrête. La présence de l'ammoniaque ne paraît pas provoquer cette altération.

M. GAUTIER rappelle que ses expériences ont porté sur de l'acide cyanhydrique très-concentré, et que, dans ce cas, la présence de l'ammoniaque en a toujours hâté l'altération.

M. FORDOS fait remarquer que l'acide cyanhydrique médicinal ne s'altère pas en apparence, et qu'il ne se colore pas; cependant, qu'après un certain temps il disparaît, ce qui tient très-probablement à une simple évaporation, la fermeture des flacons n'étant jamais hermétique.

M. BOURGOIN entretient la Société de la préparation de l'acide oxymaléique, qu'on obtient en fixant d'abord du brome sur l'acide maléique et en traitant ensuite l'acide bromé par son sel d'argent.

M. SCHUTZENBERGER, en répétant les expériences de MM. Graebe et Liebermann, a observé la production d'un isomère de l'anthraquinone, sublimable en belles aiguilles rouges ressemblant beaucoup à l'alizarine, dont il se distingue par l'insolubilité dans la potasse et dans l'ammoniaque. Cet isomère se transforme en anthraquinone jaune lorsqu'on chauffe sa vapeur vers 300°. Il se forme dans l'action de l'acide nitrique, puis de l'acide sulfurique concentré sur les produits de l'action du chlore sur l'anthracène.

M. Schutzenberger termine en citant une réaction caractéristique de l'anthracène basée sur la coloration rouge que produit l'hydrosulfite de sodium sur l'anthraquinone.

SÉANCE DU 19 JANVIER 1872.

Présidence de M. Schutzenberger.

M. DAREMBERG, externe des hôpitaux, est nommé membre résident.

M. ROSENSTIEHL, de Mulhouse, envoie une note relative à la séparation des deux toluidines isomériques. Cette note est extraite d'un travail d'ensemble.

M. BOUCHARDAT présente un travail de M. Barbier sur la préparation du cymène par l'hydrate d'essence de térébenthine, en traitant ce dernier par le brome et décomposant par la potasse le produit bromé ainsi formé.

M. CARLES expose le résultat de ses recherches sur les cristaux blancs (givre) qui recouvrent la vanille. Ce corps se purifie facilement par cristallisation dans l'eau bouillante; son odeur est très-aigre; il fond à 80° et est sublimable sans décomposition. C'est un

acide, $C^{10}H^8O^6$, que l'auteur nomme *acide vanillique*, qui forme des sels bien définis, et qui fournit sous l'influence du chlore, du brome, et de l'iode des produits de substitution. Traité par de l'acide iodhydrique, il fournit de l'iodure de méthyle et une résine.

M. GAUJER a traité l'iodoforme par le phosphore. Il se forme dans cette réaction un corps jaune-orange, insoluble dans presque tous les dissolvants, donnant par l'action de l'eau bouillante un autre produit plus clair et les produits de décomposition du triiodure de phosphore. Le nouveau corps est peut-être le correspondant phosphoré de l'acide cyanhydrique. Le phosphore ne réagit pas sur le chloroforme, même à 250° .

M. LE BEL donne une partie des résultats de ses recherches sur les hydrocarbures pyrogénés de l'usine de Pechelbronn. Par la distillation fractionnée, les produits bouillant au-dessous de 80° ont été partagés en portions bouillant, l'une de 30 à 40° , renfermant l'amylène et son hydrure; l'autre de 60 à 70° , renfermant l'hexylène et son hydrure. Le premier mélange, traité à froid par l'acide chlorhydrique, a donné un chlorhydrate passant de 85 à 87° ; par l'action à chaud sur la partie non combinée à froid, on a obtenu un autre chlorhydrate passant vers 95° . Les iodhydrates correspondants bouillent, celui fait à froid à 130° , l'autre à 145° ; l'amylène fourni par ce dernier est celui qui prédomine dans le mélange. L'acétate, dérivé de ces iodhydrates par l'action de l'acétate d'argent, donne par la saponification l'isoalcool correspondant. Celui qui correspond à l'iodure bouillant à 145° passe à 120° , et paraît donc identique à l'hydrate d'éthylallyle, que M. Wurtz a obtenu synthétiquement. L'autre isoalcool bout à 105° et se rapproche de l'isoalcool de l'amylène ordinaire.

Les produits hexyléniques paraissent contenir également deux hexylènes, dont l'un donne à froid un chlorhydrate bouillant à $112-115^{\circ}$, et l'autre, à chaud, un chlorhydrate passant de 121 à 123° .

M. TERREIL mentionne une expérience propre à mettre en évidence l'action de l'acide sulfurique sur les matières cellulosiques. On trempe la cellulose dans une solution d'iodure de potassium à 1 p. 100 et, après dessiccation, on la plonge dans de l'acide sulfurique concentré; par un lavage subséquent à l'eau, la cellulose bleuit. Ce produit bleu ne ressemble pas à l'iodure d'amidon; examiné au microscope, on le trouve composé de globules bleus et de globules rouges.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

**Méthode de séparation des deux toluidines isomères,
par M. ROSENSTIEHL.**

Séparation analytique. — Cette séparation est rendue possible par les propriétés des oxalates des deux alcaloïdes.

La toluidine cristallisée ne forme avec l'acide oxalique, qu'un seul sel, le bioxalate $C^2O^4H^2.C^7H^9Az\alpha.H^2O$; il se dissout à 15° dans 125 parties d'eau et dans 6660 parties d'éther privé d'alcool. — La pseudotoluidine forme deux oxalates, l'un acide $C^2O^4H^2.C^7H^9Az\beta.H^2O$, qui se dissout à 18° dans 210 parties d'éther; l'autre, neutre et anhydre $C^2O^4H.2(C^7H^9Az\beta)$, soluble à 18° dans 267 parties du même dissolvant. — La différence de solubilité de ces sels est donc notable, et permettrait à elle seule d'effectuer le dosage de la toluidine par pesée; une propriété remarquable du bioxalate de ce dernier alcaloïde permet d'opérer l'analyse par la méthode volumétrique. Quand on ajoute l'acide oxalique au mélange des deux alcaloïdes, la toluidine se sature la première, et forme un sel acide quel que soit l'excès d'alcaloïde; la pseudotoluidine reste libre jusqu'au moment où son isomère est totalement saturé.

Le même oxalate se forme quand on ajoute la toluidine à la dissolution de l'oxalate neutre de pseudotoluidine; dans ce cas, cette dernière est mise en liberté. Cette réaction est une conséquence de ce qui vient d'être dit; si j'y insiste, c'est parce qu'elle offre l'exemple d'une double décomposition certainement rare, où le mélange d'un sel neutre et d'un alcaloïde donne naissance à un sel acide; dans cette réaction, une molécule de toluidine en déplace deux de pseudotoluidine.

Les phénomènes que je viens de décrire s'accomplissent en présence de l'eau ou de l'éther; mais ce n'est que dans ce dernier milieu qu'ils acquièrent une netteté suffisante pour permettre de les utiliser pour une méthode analytique.

Je prépare : 1° de l'éther exempt d'alcool (il ne faut pas qu'il soit anhydre); 2° une solution contenant par litre d'éther 5 grammes de toluidine pure (se solidifiant à + 45°); 3° une solution d'acide oxalique équivalente volume à volume à la précédente; puis je procède à un essai préliminaire pour constater que l'éther employé est d'une pureté suffisante.

Je mêle à cet effet 12 centimètres cubes de l'éther à essayer à 0^{es},2 de chacune des deux liqueurs titrées; il se forme, par ce mélange, 0^{es},0022 d'oxalate acide de toluidine, lequel exige pour sa dissolution 16 grammes d'éther. Si celui-ci est d'une pureté suffisante, il ne saurait dissoudre la quantité totale de bioxalate; une portion de ce dernier apparaîtra sous forme de petits cristaux qui se fixent sur les parois du verre.

L'acide oxalique que j'emploie pour préparer ma liqueur titrée est celui qui provient de la décomposition de l'oxalate de méthyle par l'eau; la toluidine est extraite d'oxalates précipités en dissolution étherée; elle fond à 45°, ce qui est une preuve de sa pureté.

Pour préparer la liqueur titrée acide, je dissous 1^{es},062 d'acide oxalique dans l'éther, et j'amène le volume à 250^{es}. — Cette dissolution se conserve à l'abri de la lumière. — A la température de 11°, une partie d'acide oxalique se dissout dans 64 parties d'éther pur; on n'a donc pas à craindre que l'acide oxalique se sépare par cristallisation de sa dissolution étherée.

La valeur de la liqueur titrée doit être vérifiée directement à l'aide de la solution titrée de toluidine.

DOSAGE DE LA TOLUIDINE.

On dissout l'alcaloïde à essayer dans 400 fois son poids d'éther; j'emploie 0^{es},2 de matière pour 80 grammes de dissolvant.

Le mélange est contenu dans un flacon ou un matras que l'on bouche avec un bon bouchon de liège ou de caoutchouc. La dissolution titrée est contenue dans une burette de Gay-Lussac, divisée en dixièmes de centimètre cube; l'orifice de la burette est obstrué par un tampon de coton, pour entraver l'évaporation de l'éther. La volatilité de ce dernier nécessite les précautions que je viens de recommander; mais elle n'est pas un obstacle, ainsi qu'on pourrait le croire, à l'emploi de cette méthode; un essai se fait assez rapidement pour que la quantité d'éther perdue soit insignifiante. Quand tout est préparé ainsi que je viens de le dire, on verse la dissolution titrée dans la solution des alcaloïdes. L'aspect du précipité qui se produit varie avec la quantité de toluidine. Si la dissolution contient plus de 0^{es},03 de cette dernière, le précipité est divisé et presque amorphe; il ressemble au sulfate de baryte. Par l'agitation, il se réunit facilement en flocons et se dépose alors rapidement.

Quand il y a moins de 0^{re},03 de toluidine en dissolution, le précipité est chatoyant. S'il n'y en a plus que 0,01 à 0,005, l'oxalate qui se dépose est franchement cristallin.

L'aspect du précipité avertit que la fin de la réaction approche ; on n'ajoute alors la liqueur titrée que par dixième de centimètre cube. Il est prudent dans ce moment de filtrer le liquide dans un matras à parois bien transparentes ; car l'oxalate de toluidine précipité en dernier lieu s'attache de préférence aux parois du verre, et les ternit au point de gêner la vue. On s'assure que la précipitation est achevée, quand une petite portion de liquide, filtrée dans un tube à essai, ne précipite plus par l'acide oxalique ; comme le précipité se dépose sur les parois du verre en cristaux visibles, la fin de la réaction se saisit avec une grande précision. Quand on juge l'expérience terminée, il est nécessaire, toutefois, de vérifier : 1° si on n'a pas employé un excès d'acide oxalique, ce qu'on reconnaît aisément à l'aide de la solution titrée de toluidine ;

2° Que le dernier précipité obtenu par la liqueur titrée est bien un sel de toluidine (*Voy. Réactions de cet alcaloïde*) (1) ; si, par exemple, on avait employé trop peu de dissolvant, il pourrait se précipiter un peu d'oxalate neutre de pseudotoluidine, qui est moins soluble que l'oxalate acide ; il faut aussi s'assurer de l'absence d'aniline. Quand on a acquis l'habitude de manier ces corps, les dosages se font rapidement et sans accident.

J'ai essayé de doser la toluidine en versant la dissolution de cette dernière dans l'acide oxalique, et j'ai pu m'assurer que cette manière de procéder est praticable ; mais je préfère la première méthode.

Avant de donner les résultats de quelques analyses, je dois ajouter une observation : s'il s'agit de doser la toluidine dans un mélange qui n'en contient que 5 p. 100, je préfère opérer de la manière suivante : l'alcaloïde est saturé en solution éthérée, par la liqueur titrée d'acide oxalique, de manière à transformer le tout en bioxalate ; on l'abandonne dans l'obscurité pendant une demi-journée. L'oxalate de toluidine, dont la solubilité diminue en présence de son isomère, se dépose à l'état cristallisé ; on décante l'éther, on lave un peu avec ce dissolvant, puis, après avoir séché dans un courant d'air, on pèse.

Preuves analytiques à l'appui de la méthode. — On a mélangé des

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1868, t. II, p. 200.

solutions titrées des deux toluidines en diverses proportions, et on a obtenu les résultats consignés dans le tableau suivant :

Composition du mélange :		Volume de la solution oxalique.	Toluidine trouvée.
Pseudotoluidine.	Toluidine.		
0,2	0,0154	3,1	0,0155
0,102	0,029	5,9	0,0295
0,2	0,075	15,1	0,0755
0,143	0,126	25,3	0,1265

On voit que la méthode ne le cède pas en précision à la plupart des méthodes volumétriques. Je m'en suis servi dans mes expériences sur le nitrotoluène; elle m'a permis de signaler le premier fait de formation simultanée d'isomères en proportions définies (*Compte rendu*, t. LXX, p. 260); c'est encore à l'aide de cette méthode que M. Nikiforoff et moi nous avons pu constater la formation de toluidine à l'aide de bromotoluène liquide, et prouver par là que ce dernier est un mélange de deux isomères. (*Compte rendu*, t. LXIX, p. 469). En terminant, j'ajouterai qu'en présence d'aniline, les résultats de l'analyse sont troublés; le précipité formé par l'acide oxalique contient la toluidine et la plus grande partie de l'aniline. — Il est facile d'en reconnaître la nature à l'aide des réactions colorées que j'ai fait connaître.

PRÉPARATION DE LA PSEUDOTOLUIDINE.

En traitant de l'analyse immédiate de la toluidine liquide (1), j'ai décrit un procédé que j'ai employé pour obtenir de la pseudotoluidine pure. Ce procédé n'est pas avantageux s'il s'agit d'en préparer des quantités notables. Les procédés suivants sont plus expéditifs :

Méthode fondée sur la sursaturation. — Il est très-facile d'obtenir des dissolutions sursaturées des chlorhydrates des deux toluidines. Je me suis servi de cette propriété pour séparer les deux isomères.

La matière première à laquelle je donne la préférence est la toluidine liquide, qui a été exposée au froid et dont on a retiré la toluidine, qui s'est séparée à l'état de cristaux; le liquide mère contient de 30 à 35 p. 100 de toluidine. Pour obtenir une dissolution sursaturée, on sature les alcaloïdes directement par l'acide chlorhydrique aussi concentré que possible; au moment du mé-

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1868, t. II, p. 195.

lange, le liquide s'échauffe beaucoup; d'épaisses fumées blanches se dégagent; on les laisse se dissiper et on continue à ajouter de l'acide, jusqu'au moment où les fumées blanches cessent de se produire. Il est bon de faire le mélange dans un ballon; quand la saturation est achevée, on laisse couler quelques gouttes d'eau distillée bouillante le long du col du ballon, afin de dissoudre les parcelles du sel qui auraient pu s'y déposer; on recouvre le ballon d'un verre mouillé et on l'abandonne au refroidissement lent, dans un endroit à l'abri des poussières des sels de toluidine. La dissolution refroidie est à l'état de sursaturation, et on peut y provoquer à volonté la cristallisation de l'un ou de l'autre des alcaloïdes, en y projetant un petit cristal de chlorhydrate de l'un d'eux.

Si l'on a opéré sur une toluidine contenant de 40 à 60 p. 100 de l'isomère α , il est bon de commencer par le sel correspondant. Si elle contient 30 à 40 p. 100, on peut avec avantage provoquer la cristallisation du sel β (1).

La cristallisation demande quelques heures. Quand elle est achevée, on fait écouler le liquide mère et on fait égoutter les cristaux sur un entonnoir communiquant avec une trompe aspirante; de cette manière, la pâte cristalline est essorée par la pression de l'atmosphère, et la séparation s'effectue très-vite. Il est nécessaire de laver avec un peu d'eau froide et de faire recristalliser.

Le liquide mère n'est plus sursaturé; il faut le concentrer; c'est là une opération ennuyeuse; le liquide bout à une température fort élevée; le chlorhydrate est entraîné par les vapeurs d'eau; il se colore à l'air, l'ébullition est tumultueuse et accompagnée de soubresauts et de projections.

Je préfère décomposer le sel dissous par la soude caustique, décanter l'alcaloïde et le saturer de nouveau; on opère plus vite et on perd moins de matière.

Le procédé que je viens de décrire est assurément fort élégant en théorie, et, dans la pratique, il permet d'opérer la séparation des deux toluidines, à la condition que l'on observe dans les manipulations une très-grande propreté; mais il est désagréable de manier des solutions salines aussi concentrées; je l'ai abandonné pour ce motif, et je me sers avec avantage du procédé suivant :

Méthode fondée sur la différence de solubilité des oxalates dans l'eau.

— Le bioxalate de toluidine est fort peu soluble dans l'eau; celle-

(1) Pseudotoluidine, synonyme de toluidine β

ci n'en dissout que 8 millièmes. Cette solubilité est encore moindre dans l'eau saturée de bioxalate de pseudotoluidine.

D'après cela, j'opère de la façon suivante : L'alcaloïde est saturé par l'acide oxalique, de façon à maintenir ce dernier en excès ; on dissout le sel dans une forte quantité d'eau et on laisse refroidir ; il se dépose un mélange des deux oxalates, et l'eau mère tient en dissolution l'oxalate de pseudotoluidine à peu près pur. On distille cette dissolution dans un alambic avec de la soude caustique.

Ce procédé est très-avantageux ; il permet d'obtenir la pseudotoluidine, tant que celle-ci est en excès par rapport à la toluidine ; mais une séparation totale n'est pas possible ; on n'obtient pas la toluidine privée de pseudotoluidine.

Méthode fondée sur la saturation fractionnée. — Quand on sature un mélange des deux toluidines par une quantité insuffisante d'acide, celui-ci se combine de préférence avec la toluidine ; si l'on fait bouillir alors la dissolution étendue, la pseudotoluidine se volatilise avec les vapeurs d'eau et peut être condensée.

La toluidine déplace donc son isomère de ses combinaisons.

Ce fait a déjà été démontré pour la dissolution éthérée ; et à cause de l'insolubilité du bioxalate de toluidine, la séparation est complète ; en solution aqueuse, le phénomène principal reste le même ; mais comme les sels des deux toluidines sont solubles et que les deux toluidines sont volatiles, la séparation ne saurait être totale.

J'ai utilisé la méthode de la saturation partielle, dans une circonstance où j'ai eu l'occasion d'opérer sur une cinquantaine de kilogrammes de toluidine liquide de M. Coupier.

Dans les premières expériences, je me suis servi d'acide oxalique, mais je n'ai pas tardé à le remplacer avec avantage par l'acide sulfurique.

Pour permettre de juger la valeur de cette méthode, je citerai en détail l'exemple d'une opération.

Dans un alambic en cuivre, on a versé :

Eau	20 lit.
Toluidine liquide contenant 39,2 p.100 de toluidine α . . .	7 ^h ,500
Acide sulfurique.	2 ,500

La distillation a été continuée pendant six heures ; l'eau qui a passé avec l'alcaloïde a été reversée dans l'alambic ; elle a servi indéfiniment. On a obtenu :

Toluidine liquide contenant 14,5 pour 100 de toluidine α . 2,500

La partie restée dans la chaudière a été saturée par la soude caustique; on a distillé; il a passé 5 kil. d'alcaloïdes, lesquels, exposés au froid, se sont solidifiés en partie. Par expression, on a obtenu :

Toluidine cristallisée à peu près pure	1 ^k ,370
Liquide mère, contenant encore 33 p. 100 de toluidine α . .	3 ,618
La perte a été de	0 ,012
Total.	<u>7^k,500</u>

En résumé, dans cette première distillation, on a employé :

	Toluidine.	
	α	β
7 ^k ,500 toluidine liquide contenant.	2 ^k ,940	4 ^k ,560
et on a obtenu :		
1 ^o 2 ^k ,500 alcaloïdes à 14,5 p. 100 toluidine α . .	0 ^k ,367	2 ^k ,133
2 ^o 3 ,618 — 33 p. 100 — . .	1 ,202	2 ,416
3 ^o 1 ,370 — 100 p. 100 — . .	1 ,370	»
<u>7^k,488</u>	<u>2^k,939</u>	<u>4^k,549</u>

On voit que la première distillation a éliminé du mélange 1^k,370 de toluidine α , soit les 47 p. 100 de la quantité contenue dans la matière première.

La méthode peut donc servir à séparer la toluidine α ; elle permet aussi d'obtenir la pseudotoluidine à peu près pure.

Pour arriver à ce résultat d'une manière plus rapide, j'ai utilisé une disposition spéciale de mon appareil distillatoire. Celui-ci est muni d'un bain-marie ajusté dans l'alambic; la vapeur qui se dégage de ce dernier peut être dirigée par un tube *ad hoc* dans le fond du bain-marie; le chapiteau s'ajuste sur ce dernier, de sorte que les vapeurs qui entrent dans le condenseur ont été toutes formées dans l'alambic et ont traversé le bain-marie.

J'ai placé dans l'alambic :

Toluidine à 33-p. 100 de toluidine α	2 ^k ,250
Acide sulfurique	0 ,750
Eau.	15 lit.

Dans le bain-marie :

Toluidine à 14,5 p. 100 α	2 ^k ,500
Acide sulfurique	0 ,500
Eau.	10 lit.

La distillation a donné :

Alcaloïde contenant 2,75 p. 100 de toluidine α 2^k,363

C'est de la pseudotoluidine à peu près pure.

Il est resté dans l'alambic et dans le bain-marie 2^k,387 d'alcaloïdes formés de :

Toluidine α 1^k,047

Toluidine β 1 ,346

Si l'on avait traité ce mélange par la soude, on eût obtenu un alcaloïde à peine cristallisable. On a donc versé dans l'alambic le restant de l'alcaloïde à 33 p. 100 α de la précédente opération, c'est-à-dire 1^k,368, et on a continué la distillation. Cet alcaloïde, agissant sur les sulfates de l'alambic d'abord, sur ceux du bain-marie ensuite, s'est dépouillé en partie de la toluidine cristallisable qui y était contenue. On a obtenu à la distillation :

Toluidine liquide contenant 15 p. 100 de toluidine α . . . 1^k,752

Pour achever l'expérience, j'ai décomposé par la soude ce qui restait dans l'alambic; il a passé à la distillation 2 kil. d'alcaloïdes, qui, abandonnés au refroidissement dans un mélange de glace et de sel, ont laissé déposer :

Liquide mère contenant 35,7 p. 100 de toluidine α 1^k,200

Toluidine cristallisée 0 ,800

En résumé, cette série de distillations a donné comme résultat final :

Toluidine cristallisée : 1 ^{re} opération . .	1 ^k ,370	} 2 ^k ,170
— 2 ^e — . .	0,800	
Pseudotoluidine à 2,75 p. 100 α	2 ,363	
Toluidine liquide à 15 p. 100 α	1 ,752	
— à 35,7 p. 100	1 ,200	
Total.	7 ,485	
Perte.	0 ^k ,015	

Quantité mise en expérience. 7^k,500

Cette expérience montre que, dans un appareil où la dissolution des sulfates marcherait en sens inverse des vapeurs d'alcaloïdes, on obtiendrait d'une manière continue de la pseudotoluidine à peu près pure, par la condensation des vapeurs, et de la toluidine cristallisable, en décomposant par la soude la dissolution des sulfates qui aurait traversé l'appareil entier.

Étude chimique du givre de vanille, par P. CARLES.

Au bout, d'un certain temps de conservation, la plupart des vanilles se recouvrent de cristaux aiguillés (1), communément appelés *givre*, dont la nature chimique ne nous paraît pas parfaitement établie.

Tout d'abord, et cette erreur s'est maintenue dans des ouvrages récents, Bucholz, Vogel prétendaient que c'était de l'acide benzoïque ou cinnamique. D'après Wittstein, de Munich, ce serait de la coumarine. Un des premiers, M. Vée (2), comparant les points de fusion de ces divers corps, releva l'erreur et montra que c'était un acide particulier. A la même époque, M. Gobley (3) étudia les caractères chimiques de ces cristaux, les rapprocha de la coumarine, et proposa le nom de *vanilline* ou principe aromatique de la vanille. Plus tard, en Allemagne (4), Stokkeby reprenait le même sujet. Il fixait le point de fusion du givre à 82° au lieu de 76 (Gobley), 78 (Vée), et, en vertu de ses propriétés acides, l'appelait *acide vanillique* (c'est le nom que nous lui conserverons, car jusqu'à présent il nous paraît le plus rationnel). Enfin, tandis que Gobley lui donnait pour formule $C^{20}H^6O^4$, ce serait $C^{14}H^{12}O^{10}$ (5), d'après le chimiste allemand. Le peu de rapports que présentent ces formules indiquait que leurs auteurs n'avaient pas eu affaire sinon aux mêmes cristaux, du moins à des produits d'égale pureté comme le font pressentir du reste les divers points de fusion.

C'est là surtout la cause qui nous a engagé à reprendre cette étude. Au lieu d'extraire l'acide vanillique directement de la vanille, nous avons préféré purifier celui qui se dépose au fond des boîtes où on la conserve. D'un mélange d'échantillons d'origines différentes, nous avons fait une solution aqueuse concentrée à l'ébullition, et après addition de noir animal, nous l'avons passée sur un filtre mouillé : par le refroidissement l'acide se dépose ; on lui fait subir deux ou trois cristallisations successives. Si le refroidissement est lent, ces cristaux se présentent sous forme de

(1) Comme cette cristallisation est un caractère de bonne qualité, on a cherché à faire *giver* les vanilles de qualité secondaire. On y est arrivé souvent en projetant simplement quelques cristaux déjà formés dans les boîtes de ces vanilles.

(2) *Journal de pharmacie et de chimie*, 3^e série, t. XXXIV, p. 412.

(3) Même recueil, p. 404.

(4) *Zeitschrift für Chemie*, 1865, p. 467

(5) $C=6$; $O=8$; $H=1$; etc.

prismes transparents incolores, susceptibles d'acquérir plus de deux centimètres de longueur. S'ils sont récents et bien purs, leur odeur est très-faible, mais elle s'exalte par la chaleur; leur saveur est piquante. L'acide vanillique fond entre 80 et 81°. Quand on le chauffe sur une lame de platine, il se volatilise sans décomposition, et se sublime très-bien dans un tube bouché; mais si on essaye de le distiller dans une cornue, il passe difficilement vers 280° en se résinifiant. Il est très-soluble à froid dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, les huiles fixes ou volatiles; à + 15°, l'eau en dissout 1,20 p. 100, mais il est très-soluble dans l'eau bouillante dans laquelle il fond préalablement. Il décompose les bicarbonates avec effervescence, sature parfaitement les bases alcalines à froid, les bases terreuses à chaud.

L'acide sulfurique concentré et pur le jaunit à froid; mais s'il contient des traces d'acide nitrique, on obtient une couleur écarlate; le même effet se produit avec l'acide sulfurique pur et les cristaux résinifiés. L'acide nitrique étendu l'attaque faiblement; s'il est concentré, il le convertit rapidement en acide oxalique. Tous les acides minéraux, d'ailleurs, l'altèrent. Le chlore, le brome, l'iode ont donné des produits de substitution. Dissous dans des solutions alcalines concentrées aqueuses ou alcooliques, l'acide vanillique en est reprécipité par les acides sans modification bien sensible, même après une exposition de plusieurs heures à 100°. Il bleuit les persels de fer, réduit le nitrate d'argent et précipite abondamment par les acétates de plomb. Sa formule est $C^{14}H^8O^6$ (1).

Vanillates de plomb : $C^{16}H^7PbO^6$ (2). — Quand on verse dans une solution aqueuse chaude d'acide vanillique, une dissolution d'acétate neutre de plomb, il se forme un précipité blanc soluble à chaud, et qui par refroidissement cristallise sous forme de houpes s'irradiant d'un même centre. Nous n'avons obtenu de sel monobasique qu'en traitant une solution tiède d'acide par l'acétate neutre de plomb en léger excès. Lorsqu'il est sec, ce précipité est jaune et n'a qu'une faible odeur aromatique. L'eau bouillante le

		Trouvé.		Calculé.
(1)	Carbone	63.14	63.13	63.15
	Hydrogène . . .	5.55	5.69	5.26
		Trouvé.		Calculé.
(2)	Carbone	37.11	37.04	37.79
	Hydrogène . . .	3.21	3.19	2.76
	Plomb	40.50	39.80	40.74

dédouble *très-facilement* en sel acide plus soluble et sous-sels résineux; de telle sorte qu'à cette température on n'obtient plus qu'un mélange de sels basiques.

Vanillate de magnésie, $C^6H^7MgO^6$. — On l'obtient facilement soit par double décomposition entre le vanillate récent de baryte et le sulfate de magnésie, soit à 100° en saturant la dissolution aqueuse d'acide vanillique par la magnésie caustique ou carbonatée. Par refroidissement lent, on obtient des cristaux incolores, inodores, peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool et l'éther. Sa calcination a donné 12,21 — 12,24 p. 100 de magnésie; théorie 12,26.

Vanillate de zinc, $C^6H^7ZnO^6$. — Soit par double décomposition avec le sulfate de zinc, soit en saturant l'acide vanillique par l'oxyde ou le carbonate de zinc à chaud, on obtient au bout de quelque temps le vanillate de zinc sous la forme d'un précipité blanc cristallin, insoluble dans les divers dissolvants, fort peu soluble dans l'eau bouillante, où il cristallise par refroidissement.

Vanillates alcalins. — Les précédentes combinaisons sont les seules que nous ayons pu obtenir facilement, et les seules aussi qui soient peu altérables à l'air. Nous avons essayé par le même moyen de produire des combinaisons ammoniacales, sodiques, potassiques, calciques, barytiques..., mais toutes brunissent rapidement à l'air, et par évaporation dans le vide de leur solution incolore, on n'obtient finalement qu'un résidu noirâtre confusément cristallisé.

Combinaisons iodées: 1° $C^6H^7IO^6$. — 2 grammes d'acide vanillique dissous dans 50 grammes d'eau ont été mélangés à 1^{er}, 50 d'iode préalablement dissous dans 50 grammes d'alcool et le tout abandonné vingt-quatre heures à une température d'environ 50° . Au bout de ce temps, la liqueur, décolorée et très-acide, était remplie de cristaux nacrés blancs qu'on a purifiés par deux cristallisations dans l'alcool, dans lequel ils sont peu solubles à froid ainsi que dans l'éther. Ils fondent à 174° , se subliment sans décomposition par la chaleur; leur odeur est faible. Le dosage de l'iode a donné 44,86 — 45,70; théorie 45,68 p. 100.

2° $C^6H^7I^2O^6$. — Si au lieu d'acide vanillique, on met de l'iode en excès, on obtient de nouveaux cristaux acides nacrés, incolores, peu solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans le chloroforme à froid, solubles dans l'alcool et l'éther à chaud. Ils renferment 63,47 p. 100 d'iode; théorie 62,87.

Combinaisons bromées; $C^6H^7BrO^6$. — C'est la seule que nous

avons pu faire cristalliser. On l'a préparée en ajoutant par fractions, et en refroidissant, un léger excès de brome à une solution aqueuse concentrée et tiède d'acide vanillique. Il s'est immédiatement formé un précipité qu'on a séparé des eaux mères, dissous dans l'alcool et agité avec du mercure. Au bout de quelques heures on a filtré, évaporé, fait recristalliser dans l'alcool et finalement dans l'eau bouillante additionnée de noir animal. Les cristaux ainsi obtenus sont nacrés, légèrement jaunes, fort peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme; d'odeur nulle. Ce nouvel acide bromé fond à 161° , se sublime dans un tube sans décomposition. Il contient 33,91 p. 100 de brome; théorie 34,63.

Les eaux mères contenaient un produit gommeux brun, précipitant fort peu par les sels d'argent, et qui nous a paru constitué sinon par de l'acide vanillique bibromé impur, du moins par un mélange de produits plus riches en brome que le précédent.

Combinaisons chlorées. — En traitant l'acide vanillique par le chlore, nous avons également obtenu des produits chloro-substitués qui ont refusé de cristalliser. Le dosage du chlore n'a pas donné de résultats satisfaisants.

Les expériences suivantes avaient pour but d'obtenir des produits de dédoublement.

Traitement par la potasse fondante. — *Acide oxyvanillique* : $C^4H^3O^5$. — 6 grammes d'acide vanillique ont été projetés par fractions dans la potasse fondante, et maintenus à cette température jusqu'à ce qu'un des points de la masse entrât en ignition. La masse a à peine jauni. Après refroidissement, elle a été dissoute dans l'eau sursaturée par l'acide chlorhydrique et agitée avec l'éther. Par évaporation spontanée, ce véhicule a abandonné de petits cristaux mamelonnés, que deux cristallisations dans l'eau bouillante ont complètement purifié. Ce nouvel acide se présente sous l'aspect de petits cristaux prismatiques, blancs, inodores, fusibles à 169° , sublimables sans décomposition par la chaleur, très-solubles dans l'eau bouillante, très-peu solubles au contraire à froid, solubles dans l'alcool, l'éther, saturant exactement les bases, avec lesquelles il a donné quelques sels cristallisés.

Par les sels de fer purs au minimum, la solution ne change pas de couleur; mais s'ils contiennent des traces de peroxyde, il se produit une coloration verte très-intense. L'acide azotique, le chlore, l'acide sulfureux détruisent cette coloration.

Pris, soit par la combustion du sel de baryte, soit par la saturation au moyen d'une eau de baryte titrée, son équivalent a été trouvé de 168,03-168,34; théorie 168. Nous proposons le nom d'acide oxyvanillique pour ce nouvel acide.

Traitement par l'acide iodhydrique.— Il a été fait avec 4 grammes d'acide vanillique et 20 grammes environ d'acide iodhydrique fumant. Ce mélange, placé en tube scellé, a été chauffé à 100° pendant trente heures. A ce terme, le produit brun soumis à la distillation fractionnée a fourni entre 42° et 44° un liquide très-mobile, plus dense que l'eau et contenant 89,442 p. 100 d'iode (théorie 89,436). C'était de l'éther méthyl-iodhydrique.

Quant au résidu, séparé de l'excès d'iode et d'acide iodhydrique, il était noir, incristallisable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant, d'où les alcalis le précipitaient et le rendaient au contraire soluble dans l'eau. Sous l'influence de la chaleur, il dégazeait de l'iode et se charbonnait. Soumis à l'action de plusieurs réactifs, il n'a jamais fourni de résultats bien nets.

Si le mélange précédent n'est chauffé qu'à 50° environ, ou si on se sert d'acide iodhydrique étendu, il se produit encore de l'éther méthyl-iodhydrique, mais en moindre proportion, et le résidu noir iodé paraît plus soluble.

Les expériences précédentes établissent que le *givre de vanille* n'est aucun des corps que l'on supposait jusqu'à ce jour; que c'est un acide particulier isomère des acides anisique, formobenzoylique, méthylsalicylique, crésotique, oxytoluique, et d'un plus grand nombre encore que la théorie permet de prévoir; nous en avons décrit plusieurs combinaisons, mais dont nous n'avons séparé qu'un des groupes constitutifs. Nous poursuivons nos recherches.

De la production du cymène au moyen de l'hydrate d'essence de térébenthine, par M. Ph. BARBIER.

Le camphre des Laurinées, $C^{10}H^{16}O^2$ (1), traité par le perchlorure de phosphore, donne des dérivés chlorés qui se décomposent sous l'influence de la chaleur, avec production d'acide chlorhydrique et de cymène :



L'hydrate d'essence de térébenthine peut, dans de certaines con-

(1) Louguinine et Lippmann. (*Bulletin de la Société chimique*, 1867, t. VII, p. 374.)

ditions, donner lieu à des composés analogues se dédoublant de la même façon.

On a traité l'hydrate d'essence de térébenthine, $C^{10}H^{16}2H^2O^2$, (terpine) fondu par le brome, dans la proportion de 1 équivalent du premier corps pour 2 du second, avec un léger excès de ce dernier. On chauffe l'hydrate à 50° environ, et on ajoute le brome par petites portions, afin d'éviter une réaction violente; il ne se dégage dans ces conditions que très-peu d'acide bromhydrique, et il se sépare en même temps une certaine quantité d'eau.

Le produit ainsi obtenu est un liquide épais, de la consistance de la glycérine concentrée, légèrement coloré en jaune, assez soluble dans l'alcool et dans l'éther, très-soluble dans la benzine, qui le sépare de l'excès d'hydrate non transformé; c'est un corps très-instable, perdant de l'acide bromhydrique sous les moindres influences, même lorsqu'on essaye de le distiller sous la pression ordinaire. S'attaquant énergiquement par la potasse, il n'a donné à l'analyse que des résultats incertains, mais qui semblent indiquer que c'est un mélange de deux corps, dont le premier est un composé bibromé, et le second un corps tribromé, ne contenant d'oxygène ni l'un ni l'autre.

Le composé bibromé est formé en vertu de l'équation suivante :



Ce serait un bromhydrate de terpilène bromé.

Quant au composé tribromé, il dérive directement du précédent, par substitution d'un équivalent d'un brome à équivalent d'hydrogène :



Quoi qu'il en soit de la nature de ces corps, c'est en les chauffant pour les distiller que nous avons obtenu le cymène. Nous avons distillé une première fois le produit; il se dégage alors de grandes quantités d'acide bromhydrique; le liquide distillé a été ensuite porté à l'ébullition dans un appareil à reflux sur des fragments de potasse; l'action est encore assez énergique; après deux heures de ce traitement, on recueille le produit et on le soumet à la distillation fractionnée. Après purification, le produit principal passant de 176° à 179° se rapproche par toutes ses propriétés du cymène du camphre.

C'est un liquide incolore, très-fluide, d'une odeur citronnée pénétrante, plus léger que l'eau; sa densité à 15° a été trouvée

égale à 0,864, à peu près la même que celle du cymène du camphre dans les mêmes conditions.

Traité par l'acide nitrique fumant, il se dissout sans dégagement de vapeurs nitreuses; l'eau sépare du mélange un composé nitré liquide.

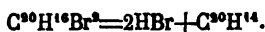
Le brome l'attaque lentement à froid, avec dégagement d'acide bromhydrique et formation de dérivés bromés non cristallisés (1). L'acide sulfurique concentré et tiède le dissout en donnant un acide sulfoconjugué.

Enfin, il a donné à l'analyse élémentaire des nombres correspondant à la composition d'un cymène, $C^{10}H^{14}$.

0,3023 de matière ont donné 0,9926 d'acide carbonique et 0,287 d'eau, ce qui correspond en centièmes à

		Théorie.
C.	89,54	89,55
H.	10,51	10,45

On a donc ainsi réalisé la transformation d'un carbure du groupe camphénique en un carbure du groupe benzénique, identique ou isomérique avec le cymène du camphre (2), et qui paraît être formé en vertu d'une réaction analogue :



Les produits supérieurs de la distillation du cymène contiennent une certaine proportion de cymène bromé, $C^{10}H^{14}Br$, provenant de la décomposition du produit de substitution plus élevé.

Le chlore fournit avec la terpène des composés analogues à ceux formés avec le brome.

Recherches sur la chaleur de combustion des lignites, en rapport avec leur composition, par MM. A. SCHEURER-KESTNER et CHARLES MEUNIER.

Après avoir déterminé la chaleur de combustion d'un certain nombre d'échantillons de houille provenant de différents bassins, nous avons fait le même travail sur quelques échantillons spécifi-

(1) MM. Fittig Jilke et Köbrich annoncent (*Bulletin de la Société chimique*, t. XII, p. 289), contrairement aux assertions de MM. Riche et Bérard, que le cymène du camphre ne donne que des composés bromés incristallisables, et que le composé cristallisé obtenu par les seconds est dû à une impureté.

(2) Je me propose d'établir ultérieurement cette identité ou cette isomérisie.

ques de lignites que M. Gruner a bien voulu tirer des collections de l'École des mines pour nous les confier. Après avoir constaté que la chaleur de combustion de ces corps est inférieure à celle de la houille, d'une manière générale, et qu'ils semblent résulter d'une transformation moins complète de la partie ligneuse des végétaux, nous avons cherché à déterminer la chaleur de combustion du ligneux lui-même (pris à l'état de cellulose pure), espérant former de ces trois substances, ligneux, lignite et houille, une série provenant de transformations de la même matière avec une plus ou moins grande absorption de chaleur. Quoique les difficultés que nous avons rencontrées, lorsque nous avons cherché à brûler la cellulose, n'aient pu être vaincues complètement, nous avons pu remarquer que la chaleur de combustion de ce corps se rapproche de celle que donne le calcul fait suivant la loi de Dulong; c'est-à-dire que la cellulose ($C^6H^{10}O^5$) possède la chaleur de combustion du carbone qu'elle renferme (3590 calories), l'hydrogène se trouvant annulé par l'oxygène. — Le procédé qui nous a le moins mal réussi consiste à entourer d'un fil fort de platine le coton cardé et purifié par des lavages à la potasse, au chlore, à l'éther et à l'alcool; on obtient ainsi des cylindres fortement pressés, qui produisent moins de matières empyreumatiques pendant la combustion; cependant la quantité de ces dernières a toujours été assez considérable pour boucher en grande partie le serpentin du calorimètre, et une seule opération a pu être achevée complètement.

Les lignites brûlent moins difficilement; nous les avons employés en morceaux, qui, placés dans la nacelle de platine dont nous avons fait usage pour les expériences sur la houille (1), ont brûlé complètement, n'y laissant que des cendres; du noir de fumée et des matières empyreumatiques ont pris naissance presque constamment; de sorte que les nombres obtenus sont plutôt trop faibles que trop élevés. Afin de faciliter l'allumage, un morceau de charbon de bois, d'un poids connu, était placé sur le lignite, et on tenait compte, dans le calcul, de sa valeur calorifique.

Les lignites, quant à leur composition élémentaire, ont une chaleur de combustion supérieure à celle de la cellulose; en effet, elle dépasse, en général, celle qui est indiquée par le calcul de Dulong; cependant l'excès est très-variable, et il est impossible de tirer une

(1) Voy. *Annales de chimie et de physique*, t. xxi [4], p. 436, et *Bulletin de la Société chimique*, mars 1870

règle générale des résultats obtenus; de même qu'on ne peut juger de la valeur calorifique d'un lignite par sa composition élémentaire. Parmi les échantillons étudiés, il y en a qui renferment beaucoup d'hydrogène (jusqu'à 8 p. 100) et peu d'oxygène (15 p. 100) tandis que d'autres ne renferment que 4,5 d'hydrogène et 28 d'oxygène; et cependant c'est le second dont la chaleur de combustion s'approche le plus de la somme de celle des éléments.

Les houilles, au contraire, ont toutes (du moins les 21 échantillons que nous avons eus entre les mains) une chaleur de combustion supérieure à la somme de celle des éléments :

De sorte que ces trois substances, ligneux, lignites, houilles, sont classées dans l'ordre suivant, qui correspond au plus ou moins grand avancement de la décomposition du ligneux dont elles dérivent :

1° *Ligneux*, dont la chaleur de combustion correspond à celle que donne la loi de Dulong;

2° *Lignites*, dont la chaleur de combustion est supérieure à ce que donne la loi de Dulong (sauf quelques exceptions);

3° *Houilles*, dont la chaleur de combustion est non-seulement plus élevée que celle obtenue d'après le calcul de Dulong, mais encore supérieure à la somme de la chaleur de combustion des éléments.

Nous n'avons pas non plus trouvé de rapport entre la composition de la substance, au point de vue de sa séparation en partie fixe et en partie volatile, et sa chaleur de combustion.

Pour faire l'analyse des lignites, ils ont été brûlés dans un courant d'oxygène, placés dans une nacelle de platine qui retenait les cendres afin de les peser.

I. Lignite du Rocher bleu (sec) de Fudeau, près Aix (Bouches-du-Rhône).

Ce lignite se présente en masse noire compacte, à cassure conchoïdale et terne.

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
Matière employée	0,271	0,2521	0,1957	3,778	4,101
Acide carbonique obtenu.	0,5495	0,511	»	»	»
Eau obtenue	0,1063	0,090	0,0704	»	»
Eau hygroscopique. . . .	»	»	»	0,313	»
Coke	»	»	»	»	2,643
Cendres.	0,0433	0,0402	»	»	»

Ces nombres conduisent à :

	Lignite brut.	Lignite pur.	Partie hydrocarburée.
Eau	8,27	»	»
C.	55,30	72,98	25,78
H.	3,06	4,04	11,09
O.	17,41	22,98	63,13
Cendres	15,96	»	»
	100,00	100,00	100,00

Chaleur de combustion observée pour la substance sèche et pure,
6483 calories.

II. Lignite gras de Manosque (Basses-Alpes).

Ce lignite se présente en masses friables, ayant l'aspect gras, et
offrant une cassure inégale; sa couleur est noire :

	1	2	3	4
Matière employée. . . .	0,2347	0,2515	1,702	4,317
Acide carbonique. . . .	0,4751	0,5067	»	»
Eau produite	0,0909	0,1014	»	»
Eau hygroscopique. . . .	»	»	0,017	»
Cendres.	0,0486	0,0522	»	»
Coke	»	»	»	2,501

Ces nombres conduisent à :

	Lignite brut.	Lignite pur.	Partie hydrocarburée.
Eau	1,00	»	»
C.	55,26	70,57	43,91
H.	4,26	5,44	10,37
O.	18,78	23,99	25,72
Cendres	20,70	»	»
	100,00	100,00	100,00

Chaleur de combustion observée pour le lignite pur, 7363 calories.

III. Lignite sec de Manosque.

Ce lignite forme une masse compacte de couleur noire, à cassure
conchoïdale et brillante.

	1	2	3	4	5
Matière employée	0,3018	0,1770	0,2146	2,292	2,941
Acide carbonique.	0,6117	0,3638	»	»	»
Eau obtenue	»	0,0788	0,0932	»	»
Eau hygroscopique. . . .	»	»	»	0,180	»
Cendres	0,018	0,012	»	»	»
Coke.	»	»	»	»	1,431

Ces nombres conduisent aux résultats suivants :

	Lignite brut.	Lignite pur.	Partie hydrocarbonée.
Eau	7,82	»	»
C	56,68	66,31	36,75
H	4,15	4,85	9,10
O	24,65	28,84	54,15
Cendres	6,70	»	»
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Chaleur de combustion observée pour le lignite sec et pur, 6991 calories.

IV. Lignite gras de Bohême.

Ce lignite forme une masse compacte à cassure inégale brillante et noire.

	1	2	3	4
Matière employée. . . .	0,2055	0,2016	2,969	2,136
Acide carbonique. . . .	0,5397	0,5344	»	»
Eau produite	0,1458	0,1484	»	»
Eau hygroscopique. . .	»	»	0,071	»
Cendres	0,0075	0,0070	»	»
Coke	»	»	»	0,570

Ces nombres conduisent aux résultats suivants :

	Lignite brut.	Lignite pur.	Partie hydrocarbonée.
Eau	2,39	»	»
C.	72,03	76,58	68,95
H	7,78	8,27	10,97
O	14,24	15,15	20,08
Cendres	3,56	»	»
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Chaleur de combustion, 7924 calories.

V. Lignite passant au bois fossile, de Bohême.

Ce lignite a un aspect terne dans le sens des fibres ligneuses, brillant dans l'autre. Sa cassure fait apparaître une stratification à couches très-rapprochées.

	1	2	3	4
Matière employée. . . .	0,2267	0,2304	1,393	4,789
Acide carbonique. . . .	0,4729	0,4828	»	»
Eau produite	0,1022	0,1079	»	»
Eau hygroscopique. . .	»	»	0,145	»
Cendres	0,0087	0,0087	»	»
Coke	»	»	»	2,254

Ces nombres conduisent à la composition suivante :

	Lignite brut.	Lignite pur.	Partie hydrocarburée.
Eau	10,41	»	»
C.	57,06	66,51	32,56
H	4,05	4,72	9,50
O.	24,68	28,77	57,94
Cendres	3,80	»	»
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Chaleur de combustion observée, 6358 calories.

VI. Bois fossile passant au lignite, de Bohême.

Ce lignite se rapproche du précédent; il est de couleur brune; par couches tantôt délitées, tantôt compactes, Stratification marquée et correspondant plus ou moins aux couches ligneuses.

	1	2	3	4
Matière employée. . . .	0,2393	0,2604	1,711	3,743
Acide carbonique. . . .	0,5108	0,5463	»	»
Eau produite	0,1118	0,116	»	»
Eau hygroscopique. . .	»	»	0,181	»
Cendres.	0,0093	0,0108	»	»
Coke	»	»	»	1,794

Ces nombres conduisent à la composition :

	Lignite brut.	Lignite pur.	Partie hydrocarburée.
Eau	10,60	»	»
C.	57,72	67,60	33,28
H	3,89	4,55	9,38
O.	23,78	27,85	57,34
Cendres	4,01	»	»
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Chaleur de combustion observée, 6311 calories.

Nous avons résumé les résultats qui précèdent dans le tableau ci-dessous : dans les colonnes 5 et 6 figurent les nombres qu'on obtient en calculant la chaleur de combustion d'après la composition élémentaire des lignites; la colonne 4 renferme les nombres obtenus par le calcul fait d'après la loi de Dulong; la suivante renferme la somme de la chaleur de combustion des éléments.

	Composition de la substance pure.			Chaleur de combust. calculée.		
	C	H	O	Observée.	1	2
Lignite gras de Bohême . . .	76,58	8,27	15,15	7924	8343	8999
— gras de Manosque . . .	70,57	5,44	23,99	7363	6533	7551
— sec de Manosque. . .	66,31	4,85	28,84	6991	5782	7006
— sec du Rocher bleu. . .	72,98	4,04	22,98	6480	6295	7270
— passant au bois fossile.	66,51	4,72	28,77	6358	5759	6979
Bois fossile passant au lignite.	67,60	4,55	27,85	6311	5827	7010

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur la dissociation par la chaleur des corps en solution,
par M. E. C. TICHBORNE (1).

L'auteur cite d'abord l'eau de chaux, qui abandonne de la chaux lorsqu'on la porte à une haute température. Il suppose que l'hydrate est alors dissocié et que l'oxyde se précipite : de fait, l'analyse du précipité ne correspond jamais à l'hydrate, $\text{CaO.H}^2\text{O}$, mais à un hydrate moins riche en eau, $3\text{CaO.2H}^2\text{O}$, par exemple (2). Il a repris les expériences de Dalton et fait voir que :

1	partie d'eau à 15°,5	dissout	$\frac{1}{117}$	parties de CaO ,
1	—	100°	—	$\frac{1}{155}$ — ,
1	—	109°	—	$\frac{1}{178}$ — ,

M. Tichborne a fait quelques expériences semblables à celles de M. Debray, sur le chlorure ferrique; il rappelle qu'il les a publiées en 1867 au *Chemical Club*, de Dublin. Il a pris du sulfate ferrique de solution concentrée et l'a chauffé; la couleur s'est foncée, mais rien ne s'est précipité. La même solution étendue a donné par la chaleur un précipité cristallin, mais transparent, qui s'est redissout lentement à froid dans la liqueur d'où il s'était déposé. — Pour que l'expérience réussisse, il ne faut pas chauffer trop fort la solution ou l'étendre de trop d'eau.

Du chlorure ferrique anhydre a été dissous dans un peu d'eau; l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique en a affaibli la

(1) *Chemical News*, t. xxiv, p. 199, 209 et 220.

(2) Des expériences analogues de de Sénarmont ont mis hors de doute l'action déshydratante de la chaleur, même en présence d'un excès d'eau.

coloration, comme si l'eau avait décomposé le sel primitif, en donnant naissance à un sel basique plus coloré. Une plus grande quantité d'acide ou un peu d'alcali rendent la coloration plus foncée. Il en est de même de l'élévation de température. La présence des sels alcalins facilite beaucoup la dissociation des sels ferriques, aussi les aluns ferriques sont-ils très-faciles à décomposer par la chaleur. Un cristal d'alun de fer, qui possède une faible couleur améthyste, jaunit à la température de la main.

On a fait bouillir une grande masse de sulfate ferrique, jusqu'à ce que l'on ait obtenu un abondant précipité ocreux. Celui-ci, séché à 100° et analysé, contenait 64 p. 100 $\text{Fe}^{\text{O}}\text{O}^{\text{O}}$. Le précipité a été chauffé à 100° avec un grand excès d'eau; il est devenu brun-rouge, mais contenait encore de l'acide (82,5 p. 100 $\text{Fe}^{\text{O}}\text{O}^{\text{O}}$). L'auteur pense que l'action du dialyseur ou des sels alcalins dans l'expérience de M. Debray peut modifier le mode de dissociation de sels ferriques et que l'existence des sous-sels dans les liqueurs chauffées lui paraît prouvée. La proportion du sous-sel formé varie non-seulement avec la température, mais avec le volume d'eau employé.

M. Tichborne a chauffé dans un tube clos, à 177° , une solution de sulfate ferrique. Un précipité ocreux de sous-sel s'est formé à la partie inférieure du tube, et l'on a constaté à la surface de séparation de l'eau et de la vapeur un anneau d'oxyde rouge. En faisant réagir sur la solution ferrique, pendant deux heures et demie, à la même température, la vapeur émise par de l'eau placée dans un tube large extérieur au premier, lequel était ouvert, on a vu se produire un abondant précipité rouge sombre et non plus ocreux.

Une portion adhérait au verre à la surface du liquide; elle offrait les reflets métalliques et la transparence des lames extrêmement minces de fer spéculaire. En chauffant de la même façon avec un peu d'eau de précipité basique qui se forme par la seule ébullition du sulfate ferrique, on l'a transformé partiellement en une poudre dense d'un rouge vif: à la surface du liquide, l'oxyde anhydre formait encore un anneau brillant; au-dessus, le sel basique semblait intact, mais parfaitement déshydraté et blanc.

Les solutions de sulfate de chrome et d'alun de chrome, chauffées à 177° , donnèrent aussi des précipités basiques volumineux. Lorsqu'on ajoute goutte à goutte une solution d'alun de chrome à de l'eau bouillante, on voit celle-ci se troubler par la formation d'un sel basique qui se redissout par le refroidissement ou l'addition d'un excès de sel chromique. Les sels de chrome sont naturelle-

ment violets, toutes les causes qui peuvent donner naissance aux sels basiques les font virer au vert; par exemple les alcalis, la dilatation, la chaleur.

Les solutions aluminiques se décomposent partiellement lorsqu'on les chauffe à 100°; mais il faut employer un grand excès d'eau et envoyer dans le liquide de la fiole un rayon de lumière, solaire ou électrique, pour apercevoir dans ce cas un précipité floconneux.

Les solutions d'alun ordinaire donnent à 177° un précipité cristallin qui contient presque toute l'alumine.

Une solution de chlorure d'aluminium, chauffée avec la vapeur d'eau à 177°, a donné à la surface du liquide un anneau colloïde d'alumine qui paraît en partie anhydre.

Comme exemple de précipité colloïde devenant cristallin, M. Tichborne cite le chlorate de quinine, dont la solution chaude laisse déposer à 47° un précipité composé de globules microscopiques. Ceux-ci cristallisent bientôt, et les cristaux partent du centre de chaque petite sphère, de façon à imiter absolument l'aspect de la wavellite.

Sur les régularités périodiques que présentent les éléments chimiques, par M. D. MENDELÉJEFF (1).

Sur les régularités des poids atomiques, par M. Max. ZAENGERLE (2).

Nous ne pouvons que renvoyer le lecteur aux mémoires originaux, qui ne sont pas susceptibles d'extraits.

Sur un perfectionnement de la méthode des distillations fractionnées, par M. Ed. LINNEMANN (3).

Le perfectionnement apporté par l'auteur consiste à disposer de distance en distance des toiles de fil de platine dans le tube à boule utilisé jusqu'à présent. Ce perfectionnement réalise en petit la disposition adoptée dans l'industrie. Suivent des exemples nombreux de distillations fractionnées et de purifications d'éthers, d'alcools et d'acides à l'aide de cette disposition.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, suppl., t. VIII, p. 133 à 230. — Novembre 1871.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 571. — 1871, n° 11.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLX, p. 195 à 242. — Novembre 1871

CHIMIE MINÉRALE.

**Sur le remplacement réciproque de quelques métalloïdes,
par M. G. GUSTAVSON (1).**

L'anhydride borique réagit sur le perchlorure de phosphore, en donnant du chlorure de bore et de l'anhydride phosphorique (2).

Il réagit d'une manière analogue sur l'oxychlorure POCl^3 , donnant les combinaisons suivantes : PBoO^4 et PBoOCl^4 :



On chauffe pendant huit à dix heures le mélange à 150° . La partie supérieure des tubes renferme des cristaux sublimés de PBoOCl^4 , tandis que PBoO^4 reste à l'état d'une masse blanche. Si l'on distille, PBoOCl^4 se sublime, mais en se dédoublant partiellement en BoCl^3 et POCl^3 . La masse qui reste, n'est qu'un mélange ou tout au plus une combinaison très-lâche d'anhydrides phosphorique et borique. Elle se dissout totalement dans l'eau, mais il ne tarde pas à se séparer de l'acide borique cristallisé. Si l'on la calcine, elle n'est plus soluble que dans les alcalis bouillants, et constitue alors la combinaison PBoO^4 .

La combinaison cristallisée $\text{PBoOCl}^4 = \text{BoCl}^3 + \text{POCl}^3$ se forme très-facilement par l'addition de POCl^3 à BoCl^3 bien refroidi ; à l'addition de chaque goutte il se produit un sifflement. Les vapeurs de chlorure de bore sont entièrement absorbées par POCl^3 . La distillation peut dédoubler complètement cette combinaison ; à la température ordinaire déjà, elle perd un peu de chlorure de bore. L'eau et l'air humide la décomposent. Chauffée en tubes scellés, elle fond à 73° .

Si l'on chauffe à 200° P^3O^5 avec 2 molécules BoCl^3 , ils réagissent d'après l'équation :



Le soufre n'agit pas sur le bore à 250° .

Le soufre agit à 130° sur le chlorure de carbone, d'après l'équation :



(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 417. — 1871, n° 14.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XV, p. 45.

Sur le spectre du calcium, par M. BLOCHMAN (1).

Lorsqu'on introduit du chlorure de calcium dans la flamme du spectroscope, on observe d'abord un spectre très-complet et très-brillant du calcium, produit par les particules entraînées dans les parties les plus chaudes de la flamme, pendant la volatilisation de l'eau hygroscopique. Après cela, le chlorure de calcium fond, et pendant cette fusion on n'observe pas de spectre; mais celui-ci apparaît peu après, et persiste jusqu'à ce que la masse fondue se solidifie de nouveau, probablement par suite de la formation d'un chlorure basique.

Les mêmes alternatives s'observent lorsqu'on introduit le chlorure de calcium dans la flamme de l'hydrogène; seulement, le temps pendant lequel le spectre disparaît est beaucoup plus court et l'éclat du spectre plus considérable.

Le spectre complet du calcium présente trois raies rouge-carmin, de 5,3 à 5,5; trois raies rouges, de 5,7 à 6,1; une raie orange, entre 6,25 et 6,45; une ligne jaune-orange au 6,60 (la raie du sodium étant entre 6,65 et 6,75). A droite du sodium: une ligne jaune-vert (6,9 à 7,0), une ligne verte (7,15 à 7,25), une raie verte (7,6 à 7,9), une bande verte (de 7,2 à 8,6), et une ligne violette (de 15,0 à 15,1). Quelques autres raies observées appartenaient au strontium qui n'avait pas été complètement éliminé par le sulfate de chaux.

Le fait le plus caractéristique est l'apparition d'un grand nombre de raies bleues et vertes (notamment, 9,6,10;10,3;—12,5;13,2;13,8), un instant avant la disparition du premier spectre.

**Sur le point de solidification du brome,
par M. H. BAUMHAUER (2).**

Les traités de chimie présentent des divergences très-considérables relativement au point de solidification du brome, indications qui vont de -7° à -25° . L'auteur a fait de nouvelles déterminations et a trouvé ce point à $-24^{\circ},5$. Quand il fond plus haut, par exemple à -7° , cela tient à la présence d'un peu d'eau. Le brome se solidifie en une masse d'un rouge-brun et non pas d'un gris-bleu.

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. iv, p. 282. — 1871, n° 16.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 927. — 1871, n° 17.

Sur la présence du diamant dans l'Oural, par M. G. ROSE (1).

Le diamant a été découvert par M. Jeremejew, dans un minéral récemment décrit par l'auteur, la xanthophyllite, silicate de chaux et de magnésie hydraté, et qui se rencontre dans les schistes talqueux d'Achmatowsk. Le diamant y est disséminé en très-petits cristaux, par couches parallèles.

Vus au microscope, ces cristaux présentent la forme caractéristique du diamant; ce sont des hexakistétraèdres avec des faces légèrement arrondies; les faces des tétraèdres sont disposées parallèlement aux faces de clivage de la xanthophyllite.

Ce diamant a été isolé en attaquant le minéral par l'acide fluorhydrique, puis on en a brûlé une partie dans un courant d'oxygène; il s'est formé de l'acide carbonique.

**Sur la décomposition des sulfures solubles par l'eau,
par M. H. KOLBE (2).**

M. Thomsen a déduit de ses recherches thermochimiques sur la neutralisation des acides par les bases, la conclusion que l'hydrogène sulfuré est un hydracide monobasique $H(SH)$, dans lequel un seul atome d'hydrogène peut être remplacé par un métal (3).

L'auteur, sans chercher à diminuer l'importance des résultats auxquels est arrivé le physicien danois, ne partage pas son interprétation, qu'il trouve trop absolue.

En saturant de la soude par de l'hydrogène sulfuré, puis ajoutant une quantité de soude égale à la première, on obtient, comme on sait, des cristaux ayant pour composition $Na^2S + 9H^2O$. Ce composé pourrait, il est vrai, être envisagé comme une combinaison de sulfhydrate et d'hydrate de sodium, $NaHS + NaHO + 8H^2O$; d'après M. Thomsen, c'est, dans tous les cas, à cet état que ce composé se trouverait en dissolution dans l'eau. Si cette interprétation était exacte, on obtiendrait, par l'action de cette solution sur l'éthylsulfate de potassium, du sulfhydrate d'éthyle (mercaptan), et non du sulfure $(C^2H^5)^2S$.

En réalité, on obtient ainsi un mélange de ces deux corps:

1° Une solution de 328 grammes d'éthylsulfate dans 525 gram-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 903. — 1871, n° 17.

(2) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 412. — 1871, n° 19.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 438.

mes d'eau, traitée à l'ébullition par 240 grammes de sulfate de sodium dissous dans 225 grammes d'eau, a donné 40 grammes de sulfure d'éthyle pur (55 p. 100 du produit total) et 32 grammes de mercaptan renfermant un peu de sulfure d'éthyle.

2° 250 grammes d'éthylsulfate, dissous dans 83 grammes d'eau, ont donné ainsi 183 grammes Na^2S dissous dans 42 grammes d'eau, 43 grammes de sulfure d'éthyle (77 p. 100) et 14 grammes de mercaptan impur.

3° Enfin, le sulfure de sodium cristallisé, distillé avec l'éthylsulfate, a donné un produit renfermant 83 p. 100 de sulfure d'éthyle.

Si l'interprétation de M. Thomsen était fondée, on n'aurait dû obtenir de ces expériences que du mercaptan.

L'auteur modifie cette interprétation, en admettant que les sulfures éprouvent en se dissolvant dans l'eau, se décomposant par leur dissolution dans l'eau, dans une proportion augmentant avec la dilution (1). Or M. Thomsen a fait ses expériences en employant des solutions très-diluées, et il est ainsi arrivé à avoir en réalité un mélange d'hydrate et de sulfhydrate.

Action réductrice de l'hydrogène occlus dans le palladium,
par M. H. KOLBE (2).

Lorsqu'on fait passer des vapeurs de chlorure de benzoyle, mélangées d'hydrogène, sur du noir de palladium chauffé, il donne, en dégageant, de l'acide chlorhydrique, de l'aldéhyde benzoïque, en même temps que de l'alcool benzylique.

Si l'on emploie du noir de platine, on n'observe rien de semblable.

La nitrobenzine, dans les mêmes conditions, donne de l'aniline.

Sur les sulfures d'arsenic, par M. L. F. NILSSON (3).

L'auteur a contrôlé toutes les données relatives à l'histoire de ces combinaisons. Voici les principaux résultats de son travail :

Il n'existe que les trois sulfures As^2S^3 , As^3S^3 et As^3S^5 ; les autres, As^2S^4 , As^3S^4 et As^3S^6 , ne sont que des mélanges.

(1) Cette décomposition rappelle celle qu'éprouvent un grand nombre de sels par leur dilution dans l'eau, notamment le chlorure ferrique. — Ed. W.

(2) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 418. — 1871, n° 19.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 989. — 1871, n° 18. — Ce travail a été publié en Suède; l'article que nous reproduisons n'en est qu'un extrait, dû à M. Blomstrand.

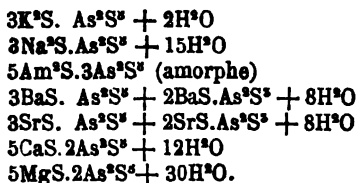
Sulfure As^3S^3 . — Il ne possède pas, comme le pensait Berzelius, la propriété de former des sels.

Sulfure As^2S^3 . — Les sulfhydrates alcalins, saturés de trisulfure d'arsenic, donnent en général des combinaisons amorphes, brunes, répondant à la formule générale $\text{RAs}^2\text{S}^3 + x\text{aq}$. Le strontium seul donne un sel bibasique. Si l'on évapore la solution dans le vide, il y a élimination d'une plus grande quantité de H^2S , et l'on obtient des sels plus basiques, souvent bien cristallisés, notamment ceux de baryte et de strontiane, $2\text{RS}.\text{As}^2\text{S}^3$ et $3\text{RS}.\text{As}^2\text{S}^3$; avec le calcium, on a même obtenu un sel $7\text{CaS}.\text{As}^2\text{S}^3 + 25\text{H}^2\text{O}$. Pour les alcalis proprement dits, cette augmentation de dégagement de H^2S est accompagnée d'un dépôt d'arsenic métallique et de la formation de sulfarséniate, $3\text{R}^2\text{S}.\text{As}^2\text{S}^3 + x\text{aq}$. Avec le sulfhydrate d'ammoniaque, on obtient toujours le sel $\text{Am}^3\text{S}.\text{As}^2\text{S}^3$. On obtient des sels acides analogues, en traitant les sels monobasiques par l'eau; ainsi, $\text{K}^2\text{S}.\text{As}^2\text{S}^3 + 5\text{aq}$ donne $\text{K}^2\text{S}.\text{As}^2\text{S}^3$ et, par une ébullition prolongée, $\text{K}^2\text{S}.\text{As}^2\text{S}^3$. Le sel de calcium, $\text{CaS}.\text{As}^2\text{S}^3 + 10\text{aq}$, donne avec l'eau froide le sel brun $\text{CaS}.\text{As}^2\text{S}^3 + 10\text{aq}$, et avec l'eau chaude, $\text{CaS}.\text{As}^2\text{S}^3$.

Les sels acides de potassium et de sodium s'obtiennent aussi en ajoutant, jusqu'à saturation, du trisulfure d'arsenic à la solution bouillante des alcalis. Il se forme en même temps du bisulfure As^2S^3 , et les sulfoxyarséniates bien cristallisés, $\text{K}^2\text{O}.\text{As}^2\text{S}^3\text{O}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ et $\text{Na}^2\text{O}.\text{As}^2\text{S}^3\text{O}^2 + 7\text{H}^2\text{O}$.

La capacité de saturation du trisulfure d'arsenic est donc très-variable, car il donne des sels acides, renfermant, $2, 3, 4, 6, 9\text{As}^2\text{S}^3$ par 1 de sulfure métallique, et des sels basiques renfermant $1 \frac{1}{2}, 2, 3, 7\text{RS}$ pour As^2S^3 .

Pentasulfure As^3S^5 . — Le sulfure précipité par HCl d'un sulfarséniate étendu, est un sulfhydrate, $3\text{H}^2\text{S}.\text{As}^3\text{S}^5 (= \text{As}^3\text{S}^5\text{H}^3)$, qui, par une ébullition prolongée, perd tout son H^2S . Par dissolution de ce sulfure dans les sulfhydrates, on a obtenu les sels suivants :



Tous ces sels se traduisent très-bien en formules atomiques.

Sur les chlorhydrates d'hydroxylamine,
par M. W. LOSSEN (1).

Indépendamment du chlorhydrate $\text{AzH}^3\text{O}, \text{HCl}$, l'hydroxylamine en forme deux autres : $2\text{AzH}^3\text{O}, \text{HCl}$ et $3\text{AzH}^3\text{O}, 2\text{HCl}$.

Semi-chlorhydrate $(\text{AzH}^3\text{O})^2, \text{HCl}$. — Il se sépare en larges lamelles, lorsqu'on ajoute une solution alcoolique d'hydroxylamine à une solution aqueuse concentrée du chlorhydrate $\text{AzH}^3\text{O}, \text{HCl}$; quelquefois il se dépose en aiguilles ou en gouttelettes qui se concrètent rapidement. On obtient ce sel sec et pur en le lavant à l'alcool, puis à l'éther, et le séchant ensuite dans un courant d'air.

Il cristallise en longs prismes rhombiques, lorsqu'on laisse refroidir ou qu'on évapore sur de l'acide sulfurique sa solution dans une très-petite quantité d'eau tiède. Sa solution perd déjà de l'hydroxylamine à la température ordinaire; aussi les eaux mères des premiers cristaux fournissent-elles le sesquichlorhydrate.

Le semi-chlorhydrate est déliquescent à l'air humide et très-soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Il fond à 85° , mais en se décomposant avec dégagement de gaz.

Le chlorhydrate, $(\text{AzH}^3\text{O})^3(\text{HCl})^2$, s'obtient en dissolvant dans une très-petite quantité d'eau tiède 1 molécule de chlorhydrate, $\text{AzH}^3\text{O}, \text{HCl}$, et 1 molécule de semi-chlorhydrate, $(\text{AzH}^3\text{O}), 2(\text{HCl})$. Il cristallise en prismes rhombiques volumineux, présentant de nombreuses facettes. Par l'addition d'alcool à la solution du semi-chlorhydrate évaporée à une douce chaleur, il se sépare en prismes.

Il présente les mêmes solubilités que le sel précédent, et fond à 95° , également en se décomposant. Il ne perd pas de poids par l'exposition sur l'acide sulfurique à la température ordinaire.

Les solutions de ces sels présentent en général les mêmes caractères que l'hydroxylamine libre. Avec le chlorure ferrique, il y a production d'hydrate ferrique; les sels de mercure, d'argent et les chromates sont réduits. Le sesquichlorhydrate produit avec le sulfate de cuivre un précipité vert qui se redissout par l'agitation; la solution bleue qui se forme se décolore bientôt, et il se dépose du chlorure cuivreux. Le semi-chlorhydrate se comporte d'une manière analogue; seulement le précipité se redissout plus difficilement.

La solution de ces sels, chauffée avec du chlorure platinique,

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLX, p. 242. — Novembre 1871.

PtCl_4 , le décolore; il se dégage des gaz, et par le refroidissement, si la concentration est suffisante, il se dépose des aiguilles incolores ayant pour composition : $4\text{AzH}^{\text{O}}\text{O}.\text{PtCl}_4$.

C'est le premier sel d'une base platinique dérivée de l'hydroxylamine. Il est assez soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool; chauffé, il se décompose brusquement. Le nitrate d'argent n'en précipite qu'une partie du chlore. Il est probable que ce sel pourra s'obtenir directement par l'action de l'hydroxylamine sur le chlorure platinéux.

L'auteur pense qu'il faut considérer les sels d'hydroxylamine, comme des combinaisons moléculaires, et non comme des combinaisons atomiques.

Sur le fluorure d'argent, par M. GORE (1).

L'action de l'iode sur le fluorure d'argent donne du fluorure d'iode, IF_5 , liquide incolore, volatil, qui ne corrode ni le mercure ni le platine chauffé au rouge. Il attaque le verre à 15° et le silicium au rouge. Il attaque aussi le platine en contact avec le fluorure d'argent fondu. Il est décomposé par l'eau avec violence, en donnant de l'acide fluorhydrique et de l'acide iodique. Il dissout l'iode et est absorbé par cette substance. Le fluorure et l'iodure d'argent l'absorbent et le dégagent au rouge. Ses vapeurs noircissent le bois de sapin et brunissent la paraffine.

Le fluorure d'argent a été soumis aux expériences suivantes : chauffé au rouge avec du charbon, il n'a pas été réduit; chauffé au rouge dans un courant de gaz d'éclairage, il a donné de l'argent, de l'acide fluorhydrique et du tétrafluorure de carbone. Dans un courant de cyanogène au rouge faible, il a été réduit; la solution de fluorure d'argent est aussi réduite par le cyanogène gazeux. L'acide cyanhydrique au rouge agit comme le cyanogène. Il précipite la solution. Le sesquichlorure ou le tétrachlorure de carbone convertit le fluorure d'argent fondu en chlorure. Le bore est sans action sur ce corps. Le silicium attaque le fluorure fondu avec une grande violence; il se dégage du fluorure de silicium. Il décompose même le sel dissous, avec production d'argent cristallin. Le silice au rouge réagit aussi énergiquement sur le fluorure d'argent et le réduit. Il en est de même de l'acide borique.

(1) *Chemical News*, t. XXIV, p. 291.

Le soufre projeté sur le fluorure d'argent fondu donne du sulfure d'argent et du fluorure de soufre; celui-ci est un gaz lourd, ne se condensant pas à zéro, attaquant le verre, fumant fortement; et possédant une odeur analogue à celles du chlorure de soufre et de l'acide sulfureux. Le soufre décompose aussi la solution de fluorure d'argent.

Les vapeurs de chlorure de soufre attaquent le fluorure d'argent fondu et donnent des vapeurs qui attaquent le verre (fluorure de soufre), du chlorure et du sulfure d'argent.

Le sulfure de carbone agit au rouge sur le fluorure d'argent; il se forme $\text{Ag}_2\text{S} + \text{CF}_4$.

A froid, il n'y a pas d'action. Les solutions d'iode et de brome dans le sulfure de carbone sont décolorées quand on les agite avec du fluorure d'argent fondu. L'odeur de CF_4 se manifeste.

Sur les oxychlorures d'antimoine,
par M. Carleton WILLIAMS (1).

On a chauffé $\text{Sb}^{\circ}\text{O}^3$ avec 3SbCl^5 , dans des tubes scellés, à 140° ; on a trouvé deux composés cristallins : l'un fusible à 85° , parfaitement insoluble dans le sulfure de carbone, et donnant à l'analyse des nombres conduisant à la formule $\text{Sb}^{\circ}\text{O}.\text{Cl}^{13}$; l'autre ne fond qu'à $97^{\circ},5$, et se produit en moins grande quantité. Son analyse mène à la formule $\text{Sb}^{\circ}\text{O}.\text{Cl}^7$.

Sur la composition des minéraux tantalifères et niobifères,
par M. C. RAMMELSBERG (2).

L'auteur a déjà fait connaître les premiers résultats d'une série de recherches sur ce sujet. Les principaux points de ce travail sont les suivants :

1° *La séparation des acides du tantale et du niobium.* — Elle se fait par la cristallisation des fluorures potassiques doubles; le fluotantalate est très-peu soluble.

2° *La séparation des acides du niobium et du titane.* — Par l'action du cuivre et de l'acide chlorhydrique sur les fluorures potassiques doubles, le fluotitanate est seul réduit.

3° *La séparation des métaux du cérium et de l'yttrium.* — Elle a été

(1) *Chemical News*, t. XXIV, p. 224.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 874. — 1871, n° 16.

effectuée par le sulfate potassique, en se mettant dans des conditions telles, que les premiers fussent seuls précipités à l'état de sulfates doubles. Les hydrates de cérium, lanthane et didyme furent traités par le chlore, qui sépara de l'oxyde céro-cérique, tandis que les hydrates de lanthane et de didyme entrèrent en dissolution.

La *zircon* se rencontre plus rarement dans ces minéraux qu'on ne le pense. Elle se sépare des acides tantalique et niobique par la solubilité dans l'acide sulfurique, et des métaux du cérium et de l'yttrium, par sa solubilité dans l'acide oxalique.

L'*acide thorique* ne se rencontre que dans certains pyrochlores. Dans l'attaque des minéraux par l'acide sulfurique ou le bisulfate de potasse, et traitement subséquent par l'eau, il se trouve en dissolution. Sa séparation approximative des métaux du cérium a lieu par l'hyposulfite de soude.

Tantalite et niobite (columbites). — Elles renferment de 1 à 6 atomes de tantale pour 1 atome de niobium :



Ce sont des mélanges isomorphes dont la densité augmente avec la proportion de tantale. Quelques-uns renferment



La *tapiolite* est une tantalite renfermant 4Ta pour Nb.

Polycrase et euzénite :



Fergusonite et yttrotalantite. — Elles renferment 12Nb par 1Ta; leur formule est $\text{R}^3\text{Nb}^{\text{O}^6}$.

Pyrochlore. — Composition assez variable :



Le pyrochlore de Brevig ne renferme que $2\text{R}(\text{TiTh})\text{O}^3$ et contient de l'urane.

Enfin la *wahlérite* renferme $\text{R}=\text{Ca}$ et 2Na .



CHIMIE ANALYTIQUE.

Dosage de l'acide phosphorique en présence de l'oxyde de fer et de l'alumine, par M. A. ADRIAANZ (1).

On sait que le procédé de M. Chancel par le nitrate de bismuth donne des résultats défectueux en présence de l'alumine et surtout de l'oxyde de fer. L'auteur avait déjà proposé de redissoudre dans l'acide chlorhydrique le phosphate de bismuth précipité, de séparer le bismuth par l'hydrogène sulfuré, et, après suroxydation du fer resté dissous, de précipiter l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniacomagnésien, après addition d'acide tartrique. De plus, comme il suffit de traces d'acide chlorhydrique ou sulfurique pour nuire à la précipitation du phosphate de bismuth, il faut commencer par précipiter ces acides par les azotates d'argent et de baryum.

Si la proportion d'oxyde de fer est très-considérable (100 p. par 26 parties d'acide phosphorique), le nitrate de bismuth ne produit aucun précipité dans la solution nitrique du phosphate. L'influence de l'alumine est beaucoup plus faible, et ne devient sensible que si sa proportion atteint 100 p. pour une partie d'acide phosphorique.

En apportant les modifications suivantes à la méthode de Chancel, on la rend applicable au dosage de l'acide phosphorique dans les terres arables. On additionne d'hyposulfite de soude la solution chlorhydrique étendue d'eau (et devant renfermer moins de 100 p. d'alumine pour 2 p. d'acide phosphorique), et, lorsque le fer est réduit, on fait bouillir. L'alumine se précipite, entraînant tout l'acide phosphorique. Le précipité, bien lavé, est ensuite dissous dans de l'acide nitrique. Après avoir étendu d'eau la solution, on l'additionne de nitrate de bismuth, en chauffant au bain-marie pendant quelques heures. Enfin, on traite le phosphate de bismuth comme il a été dit plus haut.

Si la proportion d'alumine était plus forte que celle indiquée, on y ajouterait une quantité connue d'acide phosphorique dont on ferait la déduction sur le poids du pyrophosphate de magnésie.

Enfin, si l'essai est très-riche en fer, une partie du fer peut être

(1) *Archives néerlandaises*, t. v. — *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. x, p. 473. — 1871, n° 4.

précipitée avec l'alumine, et il faut alors redissoudre le précipité dans HCl et le précipiter par l'hyposulfite de soude.

**Sur le dosage du chrome dans le fer chromé,
par M. J. CLARK (1).**

L'auteur attaque au creuset de platine 25 P. du minéral finement broyé par 200 P. d'un mélange de magnésie (3 P.) et d'hydrate de soude (5 P.). On épuise la masse à chaud par l'eau et par l'acide sulfurique étendu. On réduit le chromate formé par un excès connu de sulfate ammoniaco-ferreux, et l'on dose le sel de fer non oxydé par le permanganate. Quelquefois il reste du fer chromé non attaqué : on l'attaque de nouveau et on le dose de la même façon.

Même sujet, par M. TAMM (2).

On attaque la substance par le bisulfate de potasse (15 P.), on ajoute au produit de la réaction 10 P. de nitre et 10 P. de carbonate de soude, et on fait fondre le tout. On a ainsi le chrome à l'état de chromate. On filtre : on suspend dans la solution un papier de tournesol et on y verse, à l'aide d'un verre, et le plus rapidement possible : 1° de l'acide nitrique ou chlorhydrique, jusqu'à réaction acide, puis aussitôt de l'ammoniaque, jusqu'à réaction alcaline, et enfin du carbonate d'ammoniaque. On filtre; dans ces conditions, le chrome se trouve dans la liqueur filtrée, et facilement dosable, puisqu'il n'est plus qu'avec les alcalis.

**Sur la séparation des oxydes de fer et d'uranium,
et sur le dosage de l'acide phosphorique par le sel d'urane,
par M. H. RHEINBOK (3).**

En faisant bouillir une solution contenant des sels de fer et d'urane avec de l'acétate de soude, il se forme un précipité d'oxyde de fer qui contient le sel d'urane à l'état cristallisé; il suffit de faire bouillir le précipité avec une forte quantité d'eau pour dissoudre les cristaux.

Ceux-ci sont très-stables, se dissolvent dans 25 P. d'eau à la température ordinaire; ils contiennent $(C^2H^3O^2)^2.Na(U^2O^2) = 472$.

(1) *Chemical News*, t. XXIV, p. 304.

(2) *Ibid.*, p. 305.

(3) *Chemical News*, t. XXIV, p. 233.

Ils ont été décrits par Wertheim. L'auteur se sert de ces cristaux pour obtenir par pesées une liqueur d'urane propre au dosage de l'acide phosphorique. Il en fait une solution au $\frac{1}{10}$ d'équivalent, renfermant par litre $\frac{47^{\text{r}},2}{2}$. Il agit sur la liqueur phosphorique à la manière ordinaire et se sert du ferrocyanure de potassium pour indiquer la fin de la réaction, mais il préfère ajouter un petit excès de liqueur d'urane et *revenir* à l'aide d'une solution de phosphate de soude (équivalent volume pour volume à la liqueur d'urane), jusqu'à ce que le ferrocyanure ne se colore plus.

Sur le dosage de l'antimoine, par M. H. TAMM (1).

Une solution neutre et concentrée de trichlorure d'antimoine mêlée à un excès d'acide gallique récemment dissous donne un précipité de gallate acide d'antimoine contenant tout le métal. Ce dernier composé se forme même en présence des acides étendus, dans lesquels il est fort peu soluble. Il doit être lavé par décantation, car il passe facilement au travers des filtres. Séché à 100°, il renferme 40,85 p. 100 d'antimoine, et sa composition correspond à la formule $(\text{C}^{\text{r}}\text{H}^{\text{o}}\text{O}^{\text{r}})\text{SbO}$. Il doit être pesé rapidement, car il est hygrométrique et absorbe facilement $\text{H}^{\text{o}}\text{O}$.

Comme l'antimoine se précipite seul dans les liqueurs acides, la réaction précédente permet de doser ce métal. Lorsqu'il est à l'état de sel antimonique, on doit l'amener d'abord à l'état de sel antimonieux. Pour cela, on fait bouillir le composé avec de l'iodure de potassium. L'iode est ensuite chassé par la chaleur. Les métaux se dosent dans la liqueur gallique, le fer seul excepté.

Sur la séparation de la potasse et de la soude, par M. Th. SCHLÆSING (2).

L'auteur emploie le procédé de Sérullas, qui repose sur l'insolubilité du perchlorate de potasse dans l'alcool. Il est indispensable d'avoir de l'acide perchlorique pur. On y arrive aisément par le perchlorate d'ammoniaque. On traite ce sel par l'eau régale faible, qui le transforme, au bout de quelques minutes, en un mélange d'acides perchlorique, nitrique et chlorhydrique. Or, par sa

(1) *Chemical News*, t. XXIV, p. 207 et 221.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 1269.

fixité plus grande, l'acide perchlorique chasse absolument les deux autres de leurs combinaisons salines. Le mélange des trois acides se comporte, vis-à-vis des nitrates et des chlorures, comme de l'acide perchlorique pur, et les bases sont transformées en perchlorates, pour peu que l'équivalent d'acide dépasse celui des bases, et à condition que l'on chauffe suffisamment. On peut donc employer dans ces analyses le chlorure de baryum et le nitrate d'argent, puisqu'ils seront éliminés ensuite par l'acide perchlorique.

Étant donné un mélange de chlorures ou de nitrates alcalins, on concentre la solution au bain de sable, dans une capsule de porcelaine tarée. On y verse le mélange des trois acides, et on évapore jusqu'à ce qu'il se dégage des fumées blanches épaisses.

Quand ce dégagement a cessé, on laisse refroidir et on lave le perchlorate de potasse en plusieurs fois avec de petites quantités d'alcool à 36° que l'on décante sur un petit filtre pour retenir les parcelles de sel potassique entraînées. Pour éviter que les cristaux ne retiennent du sel de soude, on dissout dans un peu d'eau bouillante le perchlorate presque lavé, et on évapore à sec. Deux lavages à l'alcool achèvent la purification du sel. On dissout par quelques gouttes d'eau bouillante le perchlorate entraîné sur le filtre, on les reçoit dans la capsule, on évapore de nouveau à sec, et on chauffe jusqu'à 250° environ : le sel est alors pesé. La dissolution alcoolique de perchlorate de soude est vaporisée dans un petit matras à long col, où le sel est ensuite décomposé par la chaleur; on reprend par l'eau, et l'on évapore dans une capsule de platine. Ce chlorure contient le plus souvent des traces de perchlorate; il convient, pour avoir un dosage exact, de le peser à l'état de sulfate. Au lieu de décomposer le perchlorate de soude par la chaleur, on peut le traiter directement par l'acide sulfurique dans une capsule de porcelaine.

Ce procédé permet de séparer la potasse et la soude, lors même que l'une des bases est en quantité très-faible par rapport à l'autre.

Lorsque les alcalis sont accompagnés d'acide sulfurique ou d'acides fixes, ceux-ci doivent être d'abord éliminés par les procédés en usage. La présence de la baryte, de la chaux, de la magnésie, ne gêne en aucune façon la séparation des deux alcalis, et la séparation de la potasse peut se faire presque au début d'une analyse.

Pour préparer l'acide perchlorique, on commence par obtenir le chlorate de soude. A cet effet, on traite par du carbonate de soude

le mélange de chlorure et de chlorate calciques que donne la dissolution de chlorure de chaux saturée de chlore et portée à l'ébullition, ou bien on sature directement de chlore le sel de soude.

La séparation du chlorure de sodium et de l'hypochlorite de soude se fait sans difficulté, car 100 parties d'eau, saturée à 122° de chlorate en présence du chlorure, déposent par le refroidissement 181 de chlorate, et tout le chlorure reste en dissolution.

La transformation du chlorate de soude en perchlorate par la chaleur est encore plus nette que celle du chlorate de potasse, en ce sens que le dégagement d'oxygène devient presque nul lorsque la matière a pris la consistance pâteuse. On reprend par le moins d'eau possible; après digestion, on obtient une solution sirupeuse de perchlorate qui, mêlée à chaud avec de l'eau bouillante saturée de sel ammoniac, fournit par le refroidissement de gros cristaux de perchlorate d'ammoniaque.

Lorsque le perchlorate d'ammoniaque cristallise en présence des sels potassiques, il entraîne de la potasse; il est donc essentiel que le chlorate de soude soit exempt de potasse. Pour vérifier la pureté du sel d'ammoniaque, on le décompose par l'eau régale faible, et l'on évapore à sec: il ne doit laisser aucun résidu.

Sur l'emploi du brome dans l'analyse, par M. G. WAAGE (1).

L'auteur substitue le brome, dans l'analyse, aux oxydants employés ordinairement (acide nitrique, chlorate de potasse).

Il se sert, suivant les circonstances, de l'eau bromée, de l'acide chlorhydrique chargé de brome, ou du brome pur.

Suivant lui, on peut faire l'attaque des sulfures et sulfarséniures naturels au moyen du brome et de l'eau. Il n'est pas nécessaire de réduire le minerai en poudre fine, car le brome l'attaque très-facilement, même en morceaux assez grands. Dans cette réaction, la totalité du soufre est transformée en acide sulfurique.

L'auteur se sert aussi du brome pour débarrasser une liqueur d'hydrogène sulfuré, et pour dissoudre les sulfures métalliques précipités.

Le brome du commerce n'est pas pur; avant de l'employer, il faut le distiller dans un appareil entièrement en verre.

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. x, p. 206. — 1871.

Séparation du fer d'avec le nickel et le cobalt,
par M. E. H. de BAUMHAUER (1).

L'auteur a soumis à une étude plus approfondie les différentes méthodes employées pour la séparation du fer d'avec le nickel et le cobalt, et les a toutes trouvées insuffisantes. Il a employé des dissolutions renfermant, pour 1 partie de fer 0,1 partie de nickel, ou 0,1 partie de cobalt. Voici les résultats qu'il a obtenus :

Précipitation faite avec :	Métal resté en dissolution :	
	Nickel.	Cobalt.
Ammoniaque à chaud, filtré immédiatement. :	73	52
Succinate d'ammonium.	75	69
Acétate de sodium	85	91
Carbonate de baryum à froid. .	92	85
— à chaud.	25	44

La méthode préconisée par M. J. Thomsen (précipitation du fer en solution acétique par le phosphate de sodium), et celle de M. G. Werther (traitement du mélange des oxydes par l'acide acétique étendu et bouillant), ne lui ont pas non plus donné de bons résultats. De même la séparation du fer et du nickel par l'action de l'acide chlorhydrique au rouge sur le mélange, après réduction par l'hydrogène, est loin d'être exacte.

L'auteur recommande pour cette séparation la précipitation à chaud par l'ammoniaque, répétée trois ou quatre fois. Il a retrouvé ainsi dans les liqueurs ammoniacales 99,0 à 99,4 0/0 du nickel, et 90,0 à 100,2 0/0 du cobalt employés.

Sur la séparation et le dosage de quelques métaux au moyen d'un courant voltaïque, par M. LECOQ de BOISBAUDRAN (2).

En employant un courant de force convenable et une solution acide, on peut séparer du premier coup les métaux très-réductibles de ceux qui le sont peu, et obtenir deux groupes assez nets, dont le premier comprend le fer, le cobalt, le nickel, le zinc (ainsi que les métaux complètement irréductibles), et le second, tous les autres métaux réductibles : ce dernier groupe comprend précisément les métaux précipitables par une lame de zinc.

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. x, p. 217.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 1322.

Dans la séparation électrolytique de deux métaux de réductibilités assez peu différentes (cuivre et cadmium, par exemple), on a observé qu'il y avait quelquefois avantage à employer un courant légèrement plus fort qu'il ne le faudrait si l'on voulait éviter la précipitation d'un peu du métal le moins réductible; on obtient de la sorte un premier dépôt, contenant tout le métal le plus réductible et un peu de l'autre. Enlevant alors la solution et la remplaçant par une liqueur exempte de sels métalliques, on renverse, pendant quelques instants, le sens du courant : les métaux rentrent en dissolution, puis on rétablit le sens primitif du courant; le métal le moins réductible étant en très-faible quantité, reste cette fois entièrement dissous.

On peut faire varier, non-seulement l'énergie du courant; mais encore l'état de la solution. Ainsi, pour les métaux précipitables par le zinc, on a employé des solutions acides de sulfates. Pour le cobalt, le nickel et le zinc, on trouve avantage à sursaturer par l'ammoniaque : ces métaux s'obtiennent alors en couches faciles à laver. On n'est pas parvenu à doser ainsi le fer à cause de la formation du peroxyde.

Sur les réactions des orthovanadates, par M. E. ROSCOE (1).

Les orthovanadates solubles donnent avec les sels métalliques les réactions suivantes :

Sels ferriques. Précipité gélatineux, brun-jaunâtre, soluble dans l'acide chlorhydrique, insoluble dans l'acide acétique.

— ferreux	— noir foncé.
— manganoux . . .	— brun-jaunâtre cristallin.
— de zinc	— blanc gélatineux.
— de cobalt	— brun-grisâtre gélatineux.
— de nickel.	— jaune-serin cristallin.
— d'aluminium. . .	— jaune clair gélatineux, soluble dans un excès des deux réactifs, et précipitable avec une couleur blanche par l'ébullition.
— de cuivre	— vert pomme.
— mercuriques. . .	— jaune-orangé.

Pour distinguer les ortho- et méta-vanadates, on se sert d'un sel de cuivre, qui donne avec les métavanadates un précipité jaune clair pulvérulent et cristallin.

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. x, p. 224.

Sur le dosage de l'acide vanadique, par M. E. ROSCOE (1).

La méthode indiquée par M. de Hauer pour le dosage de l'acide vanadique dans les vanadates alcalins solubles, et qui est basée sur l'insolubilité du vanadate d'ammonium dans une dissolution concentrée de sel ammoniac, fournit, d'après l'auteur, des résultats trop bas et pour l'acide et pour l'alcali.

L'auteur propose la méthode suivante, qui repose sur l'insolubilité absolue du vanadate basique de plomb. Le sel est même insoluble dans l'eau bouillante et dans l'acide acétique; mais il est dissous et décomposé par l'acide nitrique. On précipite le vanadate alcalin par l'acétate de plomb; on recueille le précipité sur un filtre taré, on le sèche à 100° et on le pèse. On prend ensuite une partie déterminée du précipité, on le dissout dans l'acide azotique, on ajoute de l'acide sulfurique, et l'on pèse le sulfate de plomb en ayant soin de chasser d'abord l'acide et de précipiter complètement le sulfate de plomb par l'alcool. Le sulfate de plomb ainsi obtenu est, contrairement aux assertions de Berzelius, entièrement exempt d'acide vanadique, et celui-ci peut être obtenu par évaporation de la liqueur et calcination du résidu.

La liqueur filtrée, séparée du vanadate de plomb, renferme l'alcali exempt de vanadium.

Des phénomènes qui se passent dans la précipitation mutuelle des solutions diluées des sels d'argent par les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique et les chlorures, bromures et iodures, par M. STAS (2).

On sait que dans les essais d'argent par voie humide, il arrive un instant où la solution argentifère précipite par la solution décime d'argent, quoique l'addition d'une solution décime d'un chlorure soluble y produise encore un trouble de chlorure d'argent.

Supposons, pour préciser, qu'on agisse sur une solution d'un sel d'argent précipitée par l'acide chlorhydrique, et que la liqueur précipite par les deux réactifs; on partage en deux parties égales le liquide éclairci, puis on ajoute à l'une des parties deux à cinq gouttes de solution décime d'argent, et à l'autre un nombre égal de gouttes de solution décime d'acide chlorhydrique. Le trouble dans la

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. x, p. 223.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 998.

liqueur qui a reçu le chlorure est très-notablement plus fort que celui de la partie qui a reçu l'argent. A mesure que les additions successives de solution décime acide précipitent du chlorure d'argent, le trouble produit par un volume donné de solution décime d'argent dans une moitié du liquide augmente, tandis que le trouble produit par le même volume de solution acide diminue. Par des additions très-ménagées de la liqueur acide, il arrive un moment où dans le liquide éclairci, partagé en deux, on fait naître une opalescence d'une égale intensité avec chaque liqueur.

Cette limite atteinte, si l'on ajoute, petit à petit, de la solution décime acide, et qu'on essaye chaque fois le liquide devenu limpide, les phénomènes d'opalescence se présentent en sens opposé. Enfin, il arrive un moment où le liquide cesse de se troubler par la solution acide, et devient fortement opalescent par la solution décime d'argent.

Cette anomalie ne se présente pas lorsqu'on substitue l'acide bromhydrique et les bromures, ou l'acide iodhydrique, et les iodures à l'acide chlorhydrique ou aux chlorures : il arrive un instant où la liqueur ne précipite plus ni par la liqueur d'argent ni par la solution du bromure ou de l'iodure.

Gay-Lussac avait admis que le chlorure d'argent est tout à fait insoluble dans l'eau et même dans les acides. Or il n'est pas insoluble dans tous les cas. Celui qui se produit à la température ordinaire par double décomposition n'est pas absolument insoluble. Sa solubilité est variable. Elle est fonction de son état physique, et pour un même état elle varie avec la température. Ce corps existe :

- a. à l'état gélatineux,
- b. à l'état caséux,
- c. à l'état pulvérulent,
- d. à l'état grenu, écailleux, cristallin, fondu.

La solubilité du dernier est nulle à la température ordinaire, ou du moins elle n'atteint pas la limite à laquelle on peut découvrir l'argent dissous, limite évaluée à $\frac{1}{1000000}$. Cette solubilité est relativement fort grande dans l'eau bouillante, et décroît par l'abaissement de température.

La solubilité dans l'eau pure est au maximum pour le chlorure caséux qui prend naissance, par précipitation à froid d'une solution d'argent suffisamment étendue. Elle diminue à mesure que les flocons se contractent par le temps ou qu'on les rend pulvérulents par l'agitation dans l'eau pure ou acidulée.

Une solution de chlorure floconneux ou pulvérulent est précipitée à la fois par les solutions d'argent et de chlorure. Les quantités d'argent ou de chlore à l'état de sel, nécessaires pour précipiter le chlorure d'argent dissous, sont entre elles exactement dans le rapport des poids moléculaires des sels d'argent et des chlorures employés.

La quantité d'argent, et réciproquement, les quantités de chlore nécessaires pour opérer la précipitation d'une unité d'argent ou de chlore à l'état de chlorure floconneux ou pulvérulent dissous, sont entre elles comme 3:1.

Les sels qui se forment en même temps que le chlorure d'argent n'interviennent en rien dans cette solution. La présence de l'acide azotique n'augmente pas la solubilité du chlorure floconneux, tandis que la solubilité du chlorure pulvérulent augmente proportionnellement avec la quantité d'acide azotique.

La précipitation du chlorure d'argent floconneux ou pulvérulent de la solution dans l'eau pure ou dans l'eau acide, est due exclusivement à l'insolubilité de ce composé dans les liquides qui renferment, à l'état dissous, une quantité d'argent ou de chlore triple de celle qui existe dans le chlorure dissous.

Les solutions saturées de chlorure d'argent grenu sont précipitées également par les chlorures et par les sels d'argent dissous, et d'après la loi donnée plus haut; mais l'élimination du chlorure d'argent grenu dissous n'est jamais complète; ainsi, pour un état de saturation donné, il n'y a que les $\frac{1}{10}$ environ de la quantité dissoute qui peuvent être précipitées, et toutes les solutions au-dessus des $\frac{1}{10}$ de la saturation ne sont pas troublées par les liqueurs d'argent ou de chlorure.

Observations sur la solubilité du chlorure d'argent,
par M. Is. PIERRE (1).

I. Lorsqu'on verse, à froid et goutte à goutte, de l'azotate d'argent en solution un peu étendue, dans de l'acide chlorhydrique concentré, et qu'on agite rapidement, le chlorure d'argent qui se forme se dissout immédiatement, et tellement vite, au début, que souvent on a peine à l'entrevoir. La proportion de chlorure d'argent qui se dissout ainsi peut dépasser un demi pour 100 du poids de l'acide chlorhydrique employé.

Par une addition d'eau, la solution se trouble, et le trouble devient d'abord d'autant plus intense que la quantité d'eau ajoutée est plus considérable. Mais il est assez difficile de précipiter ainsi la totalité du chlorure d'argent.

II. Lorsqu'on distille de l'acide azotique sur une petite quantité de chlorure d'argent pulvérulent, on voit le chlorure disparaître peu à peu ; mais ici ce n'est plus une simple dissolution, car on trouve dans la cornue de l'azotate d'argent cristallisé au lieu de chlorure, lorsque l'opération est à peu près terminée.

Recherche de l'acide chlorhydrique dans les cas d'empoisonnement, par M. J. BOUIS (1).

On ajoute aux liquides suspects une petite quantité de bioxyde de manganèse ou de plomb, et on chauffe légèrement. S'il y a de l'acide chlorhydrique, il se produit du chlore qui peut être souvent reconnu à l'aide de l'iode de potassium amidonné ou en recevant le gaz dans un tube à boules contenant une dissolution d'acide sulfureux qui se trouve transformé en acide sulfurique. Mais la présence des matières animales qui absorbent le chlore met quelquefois obstacle au dégagement de ce gaz, et on obtient de meilleurs résultats en cherchant à constater dans les liquides la dissolution d'une quantité plus ou moins forte d'or. On sait, en effet, que si l'on fait un mélange d'azotate de potasse et d'acide chlorhydrique, il y a formation d'eau régale en élevant légèrement la température, tandis que le même effet n'a pas lieu en chauffant une solution d'azotate et de chlorure de sodium.

Si l'on remplace l'azotate par le chlorate, l'action est plus sensible. Après avoir passé les matières à travers un linge et du papier préalablement lavés, à l'eau acidulée par l'acide acétique, on met dans le liquide filtré une lame mince d'or ou de l'or en feuilles, et l'on ajoute quelques fragments de chlorate de potasse. En maintenant le mélange au bain-marie pendant une heure ou deux, l'or est attaqué s'il y a la moindre trace d'acide chlorhydrique libre. Le protochlorure d'étain indique immédiatement si l'or a été dissous. La quantité d'or entré en dissolution fait connaître la proportion d'acide chlorhydrique. Si les liqueurs sont trop étendues, on les évapore au bain-marie en présence de l'or et du chlorate.

Des dissolutions de chlorure de sodium et de chlorate ou d'azotate

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 1109.

de potasse n'ont aucune action sur l'or, même lorsqu'on les fait bouillir avec les acides qui peuvent se rencontrer dans l'économie, comme l'acide acétique, l'acide lactique.

Sur le dosage du glucose, par M. F. JEAN (1).

Le procédé repose sur ce fait que le chlorure d'argent dissous dans l'ammoniaque donne, avec une solution d'un sel de protoxyde de cuivre, un précipité d'argent métallique dont le poids est proportionnel à la quantité de protoxyde de cuivre contenu dans la solution.

Un décigramme de sucre, transformé en glucose, a été ajouté à une solution de tartrate double de potasse et de cuivre, et le mélange a été porté à l'ébullition dans un petit ballon de verre. Il se forme un précipité de protoxyde de cuivre qu'on dissout dans l'acide chlorhydrique. La solution, rendue ammoniacale, est ensuite versée dans un vase à précipité, contenant du nitrate d'argent ammoniacal. Le poids d'argent précipité était de 0,314, dans trois autres on a obtenu 0,316, 0,315, 0,314. La théorie indique 0,315; 1 équivalent de glucose correspond à 5 équivalents d'argent métallique, ou 100 de glucose à 300 d'argent, et 100 de sucre de canne à 316.

Sur les solutions des oxydes de cuivre et de bismuth dans la glycérine, par M. J. LEWIS (2).

La solution d'oxyde de cuivre dans la glycérine, dont l'auteur a fait connaître l'usage pour le dosage du glucose, s'est très-bien conservée à la lumière diffuse depuis sa première communication (3). Sa préparation à un titre déterminé se fait plus facilement par l'hydrate d'oxyde de cuivre que par le sulfate de cuivre, à cause de l'efflorescence de ce sel. On chauffe au bain-marie 15^{gr},305 d'hydrate de cuivre avec 30^{cc} de glycérine, 80^{cc} de soude de 1,34 de densité et 160^{cc} d'eau. On étend à 1155^{cc}, ce qui se fait sans produire de trouble dans la liqueur. 10^{cc} de cette solution correspondent à 0^{gr},050 de glucose.

On peut remplacer le cuivre par le bismuth. On dissout 15 grammes de sous-nitrate de bismuth dans un mélange, chauffé à 100°,

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 1397.

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. X, p. 452. — 1871, n° 4.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 49.

de 30 grammes de glycérine, 60 à 70^{cc} de soude de 1,34 de densité et 150^{cc} d'eau. On peut étendre d'eau cette solution limpide à 700 ou 800^{cc} sans qu'elle se trouble. Le glucose sépare de cette solution du bismuth métallique très-divisé.

Sur l'emploi du phénol pour la recherche de la narcéine et de la curarine, par M. F. SALOMON (1).

La narcéine est enlevée à ses solutions acides ou alcalines par l'agitation avec du phénol; mais le mieux est d'amener la solution à neutralité ou à peu près. Le phénol se sépare à l'état limpide, surtout si l'on ajoute de l'eau; on le lave avec un peu d'eau, puis on l'évapore dans une capsule. On reprend le résidu amorphe par de l'eau acidulée, on évapore la solution aqueuse et on fait cristalliser le résidu dans de l'alcool absolu. Ce procédé s'applique aux recherches médico-légales. On commence par procéder comme pour la recherche des alcaloïdes en général.

La curarine se comporte comme la narcéine, et est enlevée par le phénol à la solution aqueuse, après que les autres alcaloïdes qui peuvent exister en solution ont été enlevés par l'agitation avec l'éther, l'alcool amylique, la benzine, le pétrole le chloroforme.

Ce procédé de recherche pourrait sans nul doute être appliqué à l'extraction des deux alcaloïdes en question.

Sur la réaction la plus sensible de la strychnine, par M. WENZELL (2).

L'auteur recommande comme réactif le plus sensible de la strychnine, une dissolution de 1 partie de permanganate de potassium dans 200 parties d'acide sulfurique. Suivant lui, on peut encore déceler la présence de $\frac{1}{100000}$ d'alcaloïde, tandis que la réaction préconisée par M. Otto, et qui consiste dans l'emploi du bichromate de potassium solide, a pour limite de sensibilité $\frac{1}{100000}$.

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. x, p. 454. — 1871, n° 4.

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. x, p. 226.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur le pouvoir dissolvant du cyanogène liquide,
 par M. G. GORE (1).

Température, 16°. Solution facile : camphre, hydrate de chloral, CS^2 , C^2 , Cl^4 , C^2Cl^4 iode (liqueur rouge). Solution moins facile : acide picrique, phosphore, CCl^4 . Solution difficile : gomme, sucre de canne, asa foetida. Non-dissolution : soufre, sélénium, tellure, réalgar, orpiment, tous les autres métalloïdes solides; le magnésium, les métaux lourds, les sels et les oxydes; les résines, caoutchouc, paraffine, cire, stéarine, anthracène, etc.

L'acide iodique insoluble colore le cyanogène légèrement en rose; ainsi que l'iodate de potasse et l'acide sélénieux. L'iodure cuivreux devient vermillon.

Recherches synthétiques sur le groupe urique,
 par MM. O. JACOBSEN et A. EMMERLING (2).

Le groupe urique réunit des corps qui, outre la communauté d'origine, présentent de nombreuses analogies dans leurs métamorphoses. Néanmoins leur constitution est encore très-obscur. Les auteurs ont cherché par voie synthétique à apporter quelque lumière sur cette question. L'idée première qui a guidé les auteurs, c'est qu'une partie de l'azote, dans ces composés, doit être liée au carbone d'une manière spéciale; leur dérivation de composés amidés ne donnent qu'une explication imparfaite des particularités qu'ils présentent.

Action du cyanogène sur le gaz ammoniac. — Les deux gaz secs s'unissent à volumes égaux en donnant un dépôt brun qui finit par se détacher des parois du vase à l'état de lamelles noires brillantes et fragiles. Ce corps résulte d'une addition directe :



Ses transformations montrent que cette formule doit être doublée et écrite $C^4Az^4H^4$. Les auteurs nomment ce corps *hydraxulmine*.

(1) *Chemical News*, t. XXIV, p. 303.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 947. — 1871, n° 18.

Chauffé, il se boursoufle sans fondre, en dégageant du gaz et laissant un résidu de paracyanogène.

Lorsqu'on traite l'hydrazulmine par l'eau, elle se transforme en un autre corps dont une portion se dissout, donnant une solution brune qui laisse déposer peu à peu à l'air des pellicules ou des flocons bruns, amorphes, ayant pour composition $C^4H^5AzO^5$. Ce corps, que les auteurs nomment *hydrazulmoxine*, se forme d'après l'équation

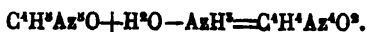


Il est identique avec l'acide azulmique, qui se forme par l'action de Cy sur l'ammoniaque aqueuse.

Ses solutions sont fluorescentes, ainsi que les corps qui proviennent de sa décomposition. La solution dans l'eau bouillante possède une fluorescence violette; l'acide sulfurique produit une solution jaune-brun avec une fluorescence verte.

Action du cyanogène sur l'ammoniaque aqueuse. — Il se produit simultanément deux réactions, dont l'une donne naissance à l'oxamide, et l'autre à de l'acide azulmique (hydrazulmoxine). La première réaction domine d'autant plus que l'on opère sur des solutions d'ammoniaque plus étendues. Lorsqu'au contraire on emploie une solution concentrée d'ammoniaque, c'est surtout l'acide azulmique qui prend naissance. La solution brune donne, par l'évaporation à l'air, des flocons d'acide azulmique; les dernières eaux mères fournissent un mélange d'oxalate et d'oxamate d'ammonium.

Synthèse de l'acide mycomélique. — L'hydrazulmoxine étant traitée par l'eau bouillante, se dépose de nouveau en flocons d'un jaune-brun; si l'on répète plusieurs fois la même opération sur le corps qui se sépare ainsi, on obtient finalement une substance floconneuse amorphe d'un jaune de soufre. Cette substance est soluble dans l'eau bouillante, et s'en sépare de nouveau par le refroidissement. Elle se dissout dans les alcalis et dans les acides. Sa solution aqueuse jaune possède une fluorescence d'un bleu verdâtre, perceptible encore après une forte dilution. Ce composé est l'hydrate d'un corps qui a pour formule: $C^4H^5Az^5O^5$, et résulte du remplacement de AzH^5 par H^2O :



L'analyse du corps séché à 120° conduit à la formule d'un hydrate: $2C^4H^5Az^5O + H^2O$.

La composition et les propriétés du corps jaune ne laissent pas

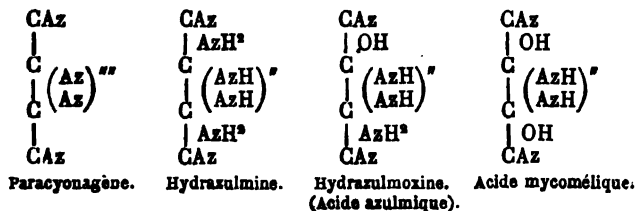
de doute sur son identité avec l'acide mycomélique qui se forme par l'action de l'ammoniaque sur l'alloxane (Liebig et Wöhler), ou de l'eau à 180° sur l'acide urique (Hlasiwetz).

M. Hlasiwetz a signalé la fluorescence de cet acide. (C'est peut-être à sa présence qu'est due la fluorescence que présente quelquefois l'urine.)

Oxydation de l'hydrazulmoxine. — Lorsqu'on chauffe au bain-marie une solution d'hydrazulmoxine dans l'acide azotique de 1,4 de densité, il y a dégagement de gaz (CO^2 et Az), et la couleur brune devient jaune rougeâtre. Par le refroidissement, il se dépose une poudre cristalline jaune. Il se forme en même temps une substance blanche qui se sépare par l'addition d'eau à la solution nitrique concentrée par l'évaporation. On purifie le corps jaune en le faisant recristalliser dans l'acide nitrique et en le lavant avec de l'acide de plus en plus faible. On obtient ainsi une poudre jaune rougeâtre, apparaissant sous le microscope en petits mamelons groupés en chapelets, insoluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'acide sulfurique concentré. Cette solution présente une belle fluorescence vert clair. Sa solution ammoniacale jaune possède une fluorescence bleu verdâtre; elle donne, avec le nitrate d'argent ammoniacal, un précipité floconneux brun.

Ce composé renferme $2\text{C}^4\text{H}^3\text{Az}^5\text{O}^2 + \text{H}^2\text{O}$; il diffère de l'acide azulmique par substitution de O à H^2 . Les auteurs le nomment *azorulmoxine*. La substance blanche formée en même temps, et qui n'est pas encore étudiée, et les gaz qui se dégagent, résultent d'une action secondaire.

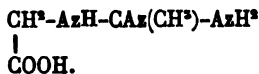
Les auteurs terminent par des considérations sur la constitution de ces nouveaux composés. La manière la plus rationnelle d'envisager cette constitution consiste à admettre que les 4 atomes de carbone qu'elles renferment sont reliés les uns aux autres par l'échange d'une affinité. A ces corps se rattache le paracyanogène, qu'on peut regarder comme du cyanogène quatre fois condensé C^4Az^4 . Les formules suivantes montrent les relations de ces corps



Par l'oxydation de l'acide azulmique, le groupe hydrazoïque $\begin{pmatrix} \text{AzH} \\ \text{AzH} \end{pmatrix}$ paraît se transformer en groupe oxyazoïque $\begin{pmatrix} \text{Az} \\ \text{Az} \end{pmatrix} \text{O}$ pour donner l'azoxulmoxine.

**Action de l'acide monochloracétique sur la
méthylguanidine et sur quelques combinaisons analogues,
par M. H. HUPPERT (1).**

La créatine représente de la méthylguanidine, dans laquelle un atome d'hydrogène est remplacé par de l'acétyle, c'est-à-dire de l'acide méthyluramidacétique :

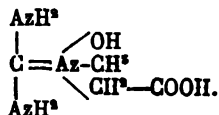


Ce n'est pourtant pas un composé de cette constitution qui se forme par l'action de l'acide chloracétique sur la méthylguanidine.

Une solution aqueuse de chloracétate de méthylguanidine fut chauffée à 120° pendant douze heures, puis traitée par de l'hydrate de plomb. Le liquide filtré, privé de plomb par H²S, abandonne par la concentration des tables rhombiques incolores. Ces cristaux, séchés à 100°, ont pour composition C⁴H¹¹Az²O³; ils sont solubles dans l'eau et sans réaction sur le papier de tournesol. C'est une base, qui forme un chlorhydrate incristallisable. Le chloroplatinate, C⁴H¹¹Az²O³.H²PtCl⁶ cristallise en prismes oranges. L'azotate d'argent fournit une combinaison argentique qui paraît renfermer C⁴H¹¹Az²O³.Ag²O. Lorsqu'on fait bouillir la base libre avec de l'oxyde d'argent récemment précipité, on obtient par l'évaporation de la liqueur filtrée des cristaux volumineux d'une combinaison argentique plus soluble. L'oxyde de cuivre n'est pas dissous.

Cette base diffère de la créatine par H²O en plus. Chauffée dans du gaz acide chlorhydrique sec, elle ne perd que 1 molécule d'eau pour 2 molécules.

La nouvelle base, qu'on peut nommer *glycohyle-méthylguanidine*, peut se représenter par la formule :



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 879. — 1871, n° 16.

Son hydroxyle est plus fortement tenu que dans les autres combinaisons de glycolyle; l'acide chlorhydrique s'y ajoute directement sans enlever OH à l'état d'eau. Par l'action de l'acide chlorhydrique sec, deux molécules de la base paraissent se souder en perdant 1 molécule d'eau.

L'auteur a fait agir de même de l'acide chloracétique sur la *morphine*. Il se forme une combinaison cristallisable, soluble dans l'eau.

Les essais faits avec l'urée n'ont pas conduit à des résultats satisfaisants. Si l'urée s'était comportée comme l'ammoniaque, il aurait pu se former de l'hydantoïne. Il ne se forme que de l'acide glycolique et du sel ammoniac.

Sur la série silicoheptylique, par M. A. LADENBURG (1).

Parmi les produits de réduction du silicate d'éthyle, l'auteur a signalé l'*éther silicoheptylique* $\text{Si}(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{OC}^2\text{H}^5$. Ce produit est inaltérable à l'air; l'ammoniaque alcoolique ne l'attaque pas à 250°. L'eau le décompose à 200°, et parmi les produits de la réaction se trouve un corps $\text{SiC}^2\text{H}^{15}(\text{OH})$, ainsi que des produits bouillant à une température plus élevée, et qui n'ont pas encore pu être entièrement séparés.

Le chlorure d'acétyle réagit à 180° sur l'éther silicoheptylique, en donnant de l'éther acétique (qui passe de 70 à 80°) et un produit distillant de 142 à 145°, fumant à l'air, brûlant avec un résidu de silice et avec une flamme verdâtre, et se décomposant lentement par l'eau. Ce corps renferme $\text{SiC}^2\text{H}^{15}\text{Cl}$. C'est du *chlorure silicoheptylique*, ou du chlorure de silicium-triéthyle. Il bout à 143°,5; sa densité à 0° est égale à 0,9249. L'alcool froid ne paraît pas l'attaquer; sa solution aqueuse donne immédiatement avec le nitrate d'argent un précipité de chlorure. L'ammoniaque l'attaque immédiatement.

Lorsqu'on verse ce chlorure dans l'ammoniaque aqueuse, sa décomposition a lieu avec une légère élévation de température: il se sépare une couche huileuse qui, séchée, distille à 153°,5. Sa composition est $\text{SiC}^2\text{H}^{14}\text{O}$; le poids moléculaire déduit de la densité de vapeur a été trouvé de 124,3 (le poids moléculaire théorique est 132). Sa constitution se représente par la formule $\text{Si}(\text{C}^2\text{H}^4)^3\text{OH}$, qui re-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 901. — 1871, n° 17.

présente l'hydrate de silicotriéthyle; l'auteur nomme ce corps *triéthylsilicol*.

Le triéthylsilicol se comporte comme un alcool; le sodium s'y dissout avec dégagement d'hydrogène, en donnant une masse blanche, amorphe et déliquescente.

Le chlorure d'acétyle réagit vivement après quelques minutes sur le triéthylsilicol. Ce produit renferme probablement l'éther acétique correspondant (éther que M. Friedel a obtenu, mélangé de chlorure, par l'action du chlorure d'acétyle sur l'oxyde de silicium-triéthyle).

Le triéthylsilicol est insoluble dans l'eau, miscible à l'alcool et à l'éther. Il brûle avec une flamme brillante. Son odeur est camphrée. Densité à 0° = 0,8709.

Dans la décomposition du chlorure silicoheptylique, il se forme en outre un liquide bouillant à une température plus élevée et qui n'est pas l'oxyde de silicium-triéthyle, $[\text{Si}(\text{C}^2\text{H}^5)_3]\text{O}$, comme on aurait pu s'y attendre.

Sur les composés de l'Iridium analogues aux combinaisons de l'éthylène avec le protochlorure de platine,
par M. S. P. SÄDTLER (1).

Le sel de Zeise renferme, d'après les recherches de MM. Griess et Martius, et d'après celles de M. Binrbaum (2).



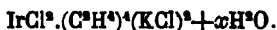
L'auteur a cherché à obtenir des combinaisons iridiées analogues. L'iridium employé fut séparé du platine qui l'accompagne, par transformation en cyanures barytiques doubles : le platinocyanure de baryum se dépose d'abord en petits cristaux jaunes, dichroïques; l'iridiocyanure cristallise ensuite en prismes incolores qu'on sépare mécaniquement sans difficulté. L'iridium provenant de la décomposition de ce composé fut transformé en tétrachlorure par l'action de l'eau régale, dans des tubes scellés et chauffés à 200°.

La solution de tétrachlorure d'iridium fut traitée par l'alcool absolu, puis additionnée de KCl ou de AzH^4Cl . On n'obtint pas ainsi un sel unique, mais un mélange de plusieurs composés difficiles à séparer par cristallisation, en raison de la facilité avec

(1) *Silliman's American Journal* (3^e série), t. II, p. 338. — Novembre 1871.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. VII, p. 339.

laquelle ils se décomposent. Les premiers cristaux étaient du chloruride de potassium, $\text{IrCl}^3 \cdot 2\text{KCl}$; la seconde cristallisation était formée de cristaux monocliniques aigus, dont la composition n'est ni celle du chloruride de potassium ni celle du composé éthylénique, $\text{IrCl}^3 \cdot (\text{C}^2\text{H}^4) \cdot \text{KCl}$, quoique les cristaux renferment de l'éthylène. L'iridium et le chlorure y sont dans le rapport de 1 à 6. La composition observée se rapproche assez de la formule



Avec le sel ammoniac, on obtint des cristaux dont la composition était intermédiaire entre $\text{IrCl}^3 \cdot (\text{C}^2\text{H}^4) \cdot \text{AzH}^4\text{Cl} + \text{H}^2\text{O}$ et $\text{IrCl}^3 \cdot (\text{C}^2\text{H}^4)^2 (\text{AzH}^4\text{Cl})^2$. L'auteur n'a pas réussi non plus à obtenir le chlorure éthylène-iridieux, par l'action de l'éthylène sur le chlorure iridique.

Préparation de l'alcool absolu, par M. E. ERLÉNMEYER (1).

M. Mendelejeff a montré que de tous les déshydratants, c'est la chaux qui doit être préférée pour la préparation de l'alcool absolu. Seulement, la déshydratation de l'alcool ordinaire exige un temps très-long.

L'auteur abrège l'opération en chauffant au bain-marie, avec un réfrigérant à reflux, l'alcool avec la chaux en quantité suffisante pour qu'elle dépasse le niveau du liquide. Après une demi-heure ou une heure, on distille, et l'on ne recueille ainsi que de l'alcool absolu. Si l'alcool dont on se sert renferme plus de 5 p. 100 d'eau, deux ou plusieurs opérations sont nécessaires.

Si l'alcool est très-aqueux, il ne faut pas, dans la première opération, employer une quantité de chaux trop considérable, car, en se délitant, elle pourrait faire céder les parois du ballon.

**Sur la formule de structure de l'alcool allylique,
par M. ED. LINNEMANN (2).**

On n'a pas encore établi avec certitude si l'alcool allylique renferme ou non le groupe méthyle. L'auteur espère arriver à la solution de cette question.

Il a fait l'observation générale que l'alcool résultant de la

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLX, p. 249. — Novembre 1871.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLX, p. 251. — Novembre 1871.

décomposition des nitrites des bases ammoniacales renferme un groupe méthyle de plus que la base elle-même, lorsque la formation de ce groupe méthyle est possible. C'est ainsi que la propylamine normale fournit l'alcool isopropylique; la butylamine normale, de l'alcool isobutylique; l'isobutylamine, du triméthylcarbinol. Quant à l'isopropylamine, la triméthylcarbinolamine, elles ne peuvent donner que l'alcool isopropylique ou le triméthylcarbinol.

Si l'alcool allylique renferme du méthyle, le nitrate d'allylamine doit, en se décomposant, régénérer l'alcool allylique, ou donner de l'acétone. S'il ne renferme pas le groupe méthyle, il devra se produire un nouvel alcool, renfermant CH_3 , ou bien un composé isomérique, l'oxyde de propylène ou l'aldéhyde propylique.

Sur l'alcool hexylique de l'essence d'heracleum,
par MM. A. FRANCHIMONT et Th. ZINCKE (1).

M. Zincke a reconnu que l'essence d'heracleum est surtout formée d'acétate octylique primaire (2), mais qu'elle renferme encore un autre alcool dont la nature n'avait pu être déterminée faute de matière.

Les auteurs ont repris cette question avec 200 grammes d'essence d'*Heracleum giganteum*. Cette essence distillait principalement de 200 à 210°, et surtout à 206°; mais toutes les portions passant dans cet intervalle de températures ayant la même composition, $\text{C}^{16}\text{H}^{30}\text{O}^2$, il était probable qu'elles renferment des éthers isomériques. La portion passant de 201 à 206° fut saponifiée par de la potasse alcoolique; on obtint ainsi, après distillation de l'alcool et addition d'eau, une huile qui par la distillation fournit une portion passant de 153 à 155° et une autre de 187 à 192°; la première portion présentait la composition de l'alcool hexylique; la seconde, celle de l'alcool octylique.

L'alcool hexylique, $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}$, ainsi obtenu est incolore, non miscible à l'eau, d'une odeur aromatique agréable. Densité à 23° = 0,819. Il bout à 156°,6 sous une pression de 752^{mm},5 (correction + 2°,6). Il fournit par oxydation un acide renfermant C^6 , c'est par conséquent de l'alcool primaire.

L'iodure d'hexyle bout à 179°,5 (corrigé) sous une pression de 751^{mm},6. Densité à 17°,5 = 1,4115.

L'acétate d'hexyle $\text{C}^6\text{H}^{12}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}).\text{O}$ a été obtenu par l'action de l'a-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 822. — 1871, n° 15.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XII, p. 144.

cétate de potassium, en solution alcoolique, sur l'iodure; il forme un liquide incolore, oléagineux, d'une odeur de fruits. Il bout à $163^{\circ},7$, sous une pression de 760^{mm} . Densité à $17^{\circ},5 = 0,889$.

Le *caproate*, $\text{C}^6\text{H}^{13}(\text{C}^6\text{H}^{11}\text{O})\text{O}$, a été obtenu comme produit secondaire dans l'oxydation de l'alcool hexylique. Il bout à $245^{\circ},6$ (correction $8^{\circ},6$), sous une pression de $761^{\text{mm}},17$. Densité à $17^{\circ},5 = 0,865$.

La portion de l'essence d'heracleum bouillant de 201 à 208° ($\text{C}^{10}\text{H}^{20}\text{O}^2$), est donc formée d'acétate d'octyle et de butyrate d'hexyle. L'acide butyrique qui en a été retiré, est de l'acide butyrique ordinaire, bouillant à $157-159^{\circ}$; son sel calcique est peu soluble dans l'eau bouillante.

L'alcool hexylique primaire de l'essence d'heracleum paraît différent de celui de MM. Pelouze et Cahours (pétroles d'Amérique), qui bout à 150° , et de celui de M. Rossi, dérivé de l'acide caproïque (préparé par le cyanure d'amyle). Les auteurs le considèrent comme l'alcool primaire normal.

**Sur la formation et les propriétés de l'acide
monochlorocitraconique, par M. J. GOTTLIEB (1).**

Cet acide se forme par l'action du chlore sur l'acide citraconique. Distillé, l'acide brut donne de l'acide monochlorocitraconique.

L'auteur a d'abord cherché à le préparer par l'action du chlorate de potasse à 100° sur la solution de l'acide citraconique dans HCl concentré. Le produit, évaporé à sec et repris par l'éther, cède à celui-ci l'acide chlorocitraconique.

Il vaut mieux traiter la solution acide par un courant de chlore, jusqu'à ce que la solution soit colorée par un excès de ce gaz. Le produit de l'évaporation est amorphe. Pour retirer l'acide pur de ce résidu, on dissout le produit dans l'eau froide, et on précipite par un excès d'acétate de baryum ou de plomb; on obtient ainsi les chlorocitraconates peu solubles de baryum ou de plomb.

Ces sels, lavés à l'eau froide, sont alors décomposés par HCl en excès, et la solution évaporée au bain-marie, jusqu'à expulsion de tout l'acide chlorhydrique. Le résidu salin, repris par l'éther, lui abandonne l'acide libre, qui se sépare ensuite par l'évaporation à l'état cristallisé. On peut aussi délayer le sel barytique dans de

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLX, p. 101. — Octobre 1871.

l'alcool à 95 centièmes, et évaporer la liqueur filtrée. On achève de purifier l'acide par cristallisation dans l'eau.

L'auteur, au lieu de faire agir le chlore sur l'acide citraconique libre, préfère le faire agir sur son sel de soude.

L'acide chlorocitramalique obtenu par l'auteur est identique avec celui que M. Carius a obtenu par l'action de l'acide hypochloreux, quoique M. Carius l'ait décrit comme un corps incristallisable (1).

L'acide chlorocitramalique, $C^7H^5ClO^5$, se dépose par l'évaporation de la solution aqueuse, à consistance sirupeuse, en lamelles brillantes et incolores, devenant humides à l'air, mais sans tomber en déliquescence. Il possède une odeur agréable de fruits. Ce sont des cristaux rhombiques, offrant les faces m , a' , e' , et quelquefois g' . Les angles du prisme sont d'environ 109° et 71° . L'acide chlorocitramalique se volatilise très-lentement à l'air. Il ne renferme pas d'eau de cristallisation, et fond vers 100° , sans cristalliser par le refroidissement.

Le sel d'argent, $C^7H^5Ag^3ClO^5$, est très-alterable; on l'obtient en ajoutant de l'acétate d'argent à la solution aqueuse de l'acide, et recueillant le sel qui s'est séparé après vingt-quatre heures dans l'obscurité. Ce sont des cristaux dendritiques. Une faible chaleur suffit pour en séparer du chlorure d'argent.

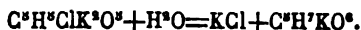
Le sel de baryum, $C^7H^5BaClO^5$, forme une poudre cristalline dense renfermant $4H^2O$ dont la moitié est enlevée par une exposition prolongée sur de l'acide sulfurique, ou lorsqu'on chauffe le sel à 30 ou 40° . Les deux dernières molécules d'eau ne peuvent pas être chassées sans que le sel se décompose, en donnant du chlorure de baryum.

Le sel de plomb, $C^7H^5PbClO^5$, forme de fines aiguilles ou des lamelles renfermant $4H^2O$. Mêmes remarques que pour le sel de baryum, relativement à sa déshydratation.

L'acide chlorocitramalique est transformé en acide citramalique par l'action du zinc et de l'acide chlorhydrique.

La distillation le dédouble en eau et en acide chlorocitraconique.

D'après M. Carius, les chlorocitramalates neutres se dédoublent à chaud, au contact de l'eau, en chlorure et acide citratatrique :

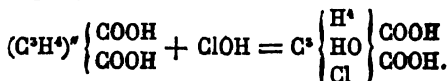


(1) *Répertoire de chimie pure*, t. v, p. 512. — 1863.

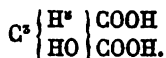
L'auteur infirme ce fait : lorsqu'on évapore au bain-marie une solution de chlorocitramalate de baryum, on remarque un dégagement d'acide carbonique, qui devient tumultueux si l'on fait bouillir; à la fin même il se dépose un peu de carbonate de baryum. La solution renferme du chlorure de baryum et le sel d'un nouvel acide cristallisable, que l'auteur n'a pas encore étudié.

Sur la formule rationnelle de l'acide chlorocitramalique,
par M. H. KOLBE (1).

L'auteur représente par l'équation suivante la formation de l'acide chlorocitramalique par fixation d'acide hypochloreux sur l'acide citraconique (Carius) :



Quant à l'acide citramalique, il l'envisage comme de l'*acide oxy-pyrotartrique* :



Dans l'espoir d'obtenir l'acide dinitropyrotartrique, l'auteur a fait agir du peroxyde d'azote liquide sur 10 grammes d'acide citraconique, en tube scellé; mais avant que la température eût atteint 100°, il se produisit une explosion des plus violentes, qui mit en pièces le bain d'huile et une partie de la pièce où il se trouvait.

Sur les acides phénaconique et fumarique,
- par M. L. CARIUS (2).

Lorsqu'on ajoute de l'acide phénaconique libre à son sel potassique neutre, dans le rapport $(C^2H^3K^2O^4)^2 + C^2H^6O^4$, on obtient un sel beaucoup moins soluble et les eaux mères renferment encore du sel neutre. Le sel peu soluble a une composition exprimée par la formule $C^{12}H^6K^2O^{12}$ ou $C^4H^2KO^4$. Ce sel cristallise en tables monocliniques (?) peu solubles dans l'eau froide; sa réaction est acide. Il ne perd pas de son poids à 180°, et se décompose au delà.

Le sel neutre, $C^2H^3K^2O^4$, forme des cristaux prismatiques solubles; leur réaction est alcaline.

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 322. — 1871, n° 17.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 928. — 1871, n° 17.

Le sel acide $C^4H^3KO^4$ est en aiguilles peu solubles dans l'eau (l'eau à 19°, 5 en dissout 2,66 p. 100), presque insolubles dans l'alcool.

Le sel $C^4H^3K^2O^{12}$ ne se forme pas lorsqu'on mélange ce sel neutre et ce sel acide. L'auteur l'a comparé au fumarate potassique connu, et l'a trouvé identique à ce dernier.

La conclusion de ce travail est que l'acide phénaconique est identique avec l'acide fumarique $C^4H^2O^4$. Le sel $C^4H^3KO^4$ devient $(C^4H^3KO^4)^2 + C^4H^2O^4$ et le sel $C^4H^3K^2O^{12}$ devient $C^4H^2K^2O^8$.

La formule $C^4H^2O^4$ de l'acide phénaconique avait été déduite : 1° de sa préparation par l'acide trichlorophénomalique, $C^6H^3Cl^3O^5$; 2° de l'existence du sel acide $C^4H^3KO^4$; 3° de la densité de vapeur du chlorure $C^4H^3O^4Cl^3$, chlorure qui est instable.

Action de l'iode et du tannin sur l'amidon et la dextrine,
par M. V. GRIESSMAYER (1).

L'auteur a employé pour ses expériences une solution d'iode au millième; une solution de 3^{er}, 5 de tannin dans 300^{cc}. d'eau; un empois d'amidon préparé en versant dans 300^{cc}. d'eau bouillante 3^{er}, 5 d'amidon délayé dans 50^{cc}. d'eau froide, et filtrant après quelques minutes.

Si l'on ajoute à cet amidon 1 à 7^{cc}. de la solution d'iode, il n'y a pas de réaction; avec 8 à 10^{cc}., il y a coloration violette, et si l'on atteint 20^{cc}. cette coloration est bleue. La solution de tannin donne, avec la solution d'amidon, un précipité dont les premières portions se redissolvent par l'agitation; mais si l'on ajoute une seconde goutte, le précipité subsiste.

La solution d'amidon s'altère de jour en jour; cette altération devient sensible le sixième jour. Il faut 20 centimètres cubes d'iode pour obtenir une coloration violette, et une plus grande quantité de tannin pour produire un précipité.

Le neuvième jour, l'iode colore l'amidon en rouge, et le tannin ne le précipite plus; le dixième jour, l'amidon ne produit plus de coloration. La solution d'amidon est alors acide.

Quant à la solution d'iode, plus elle est étendue, plus elle se décolore rapidement; mais cette décoloration n'est pas due uniquement à une volatilisation; il se produit aussi de l'acide iodhydrique qu'on peut déceler par l'addition d'amidon et d'un grain d'azotite de potasse.

Si l'on combine deux prismes renfermant de l'amidon bleui par de l'iode et de la dextrine rougie par de l'iode, on obtient une coloration violette ou lilas. L'adjonction d'un troisième prisme contenant de l'eau iodée produit du *noir*.

La solution d'amidon se transforme peu à peu en dextrine se colorant en rouge par l'iode, et le reste de l'amidon ne peut y être décelé qu'en employant une solution concentrée d'iode. Le tannin ne précipite pas la dextrine, et l'amidon qui est en présence n'est précipité que par un excès de tannin.

Après dix jours environ, la solution n'est plus colorée que très-passagèrement par l'iode ou pas du tout; pourtant elle ne renferme pas encore de glucose. Cette dextrine, passive à l'égard de l'iode, doit déjà exister dans la solution fraîche d'amidon, car celle-ci exige quelques centimètres cubes d'iode avant de se colorer.

Le tannin précipite l'amidon; ce précipité se dissout à une douce chaleur, et se forme de nouveau par le refroidissement. Le tannin décolore la solution d'iode, ainsi que l'iodure d'amidon bleu, qui devient d'abord rose ou rouge. La solution d'iode, décolorée par du tannin, bleuit par l'amidon; cependant on peut faire réapparaître la coloration par l'addition d'un peu d'azotite de potasse, ce qui indique que l'iode s'est transformé en acide iodhydrique.

L'iode, en effet, transforme le tannin en acide ellagique, comme l'auteur s'en est assuré directement, d'après l'équation



Il se forme en même temps du glucose, mais pas de dérivés de substitution iodés.

L'acide gallique se transforme intégralement en acide ellagique, sans production de glucose.

L'acide ellagique, traité par de l'acide nitrique renfermant l'acide azoteux, donne un liquide rouge de sang, d'où l'ammoniaque ou la soude précipitent un corps qui a pour composition : $C^{14}H^{12}O^{12}$, soluble dans HCl. Cette solution colore le chlorure ferrique en noir.

Sur le fucusol, par M. J. STENHOUSE (1).

Les herbes marines bouillies avec de l'acide sulfurique à 3 p. 100 donnent une substance, obtenue d'abord par Gutzkow, qui, distillée avec de l'acide sulfurique ou chlorhydrique, donne un iso-

(1) *Chemical News*, t. xxiv, p. 303.

mère du furfurool, le *fucusol*, déjà étudié par M. Stenhouse. Celui-ci a décrit récemment le composé analogue à la furfuraniline, c'est-à-dire la *fucusaniline*. C'est une base dont le chlorhydrate cristallise en magnifiques aiguilles pourpres, très-semblables à celles du chlorhydrate de furfuraniline. Il a effectué de même avec le fucusol la réaction qui transforme le furfurool en acide pyromucique (ébullition avec de l'eau et de l'oxyde d'argent). Il s'est déposé de l'argent et il s'est formé un sel d'argent dont l'acide, mis en liberté par HCl, a été évaporé au-dessous de 100°. La masse brune semicristalline a été reprise par le pétrole léger, qui a laissé la matière colorante et dissout l'acide. On l'a obtenu pur par deux ou trois cristallisations. Il renferme $C^6H^4O^3$, formule qui en fait l'acide β pyromucique, car il existe de légères différences entre cet acide et l'acide pyromucique du furfurool. Le corps nouveau fond à 130°, cristallise dans l'eau en petites lames rhomboïdales. L'acide ancien fond à 133-134° et cristallise en aiguilles. Le β pyromucate d'argent cristallise en aiguilles aplaties, assez peu solubles dans l'eau bouillante, renfermant $C^6H^3AzO^3$.

Sur la production du phénol par la glycérine,
par MM. ED. LINNEMANN et V. DE ZOTTA (1).

Les produits de l'action déshydratante du chlorure de calcium sur la glycérine sont, outre l'acroléine, de l'aldéhyde propylique, de l'acétone et l'alcool allylique. Par des distillations fractionnées du produit brut, on obtient en outre une portion passant de 180 à 190°. Cette portion présente l'odeur et les réactions du phénol; ce dernier a été isolé en le combinant à la potasse, etc.; seulement, la quantité obtenue en a été trop faible pour pouvoir être desséchée complètement et amenée à cristallisation; aussi les analyses ne sont-elles pas satisfaisantes. Mais les réactions colorées ne laissent pas de doute sur la nature du produit. L'acide nitrique le transforme en acide picrique.

Le phénol représente un produit de condensation de l'acroléine, moins de l'eau : $C^3H^4O = 2C^3H^4O - H^2O$; mais un essai direct montre que telle n'est pas son origine. On peut plutôt admettre qu'il résulte simplement d'une élimination d'eau de la glycérine.

Les portions distillant entre 180 et 190° renferment de plus un autre produit qui renferme $C^6H^{10}O^3$, et que les auteurs nomment

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, suppl. t. VIII, p. 254.—Novembre 1871.

éther glycérique. Il se sépare à l'état oléagineux, lorsqu'on traite le produit par la potasse pour enlever le phénol. C'est un liquide épais, bouillant de 169 à 173°, soluble dans 20 parties d'eau, d'une odeur de menthe. Son analyse a conduit à des chiffres intermédiaires entre ceux qu'exige la formule $C^6H^{10}O^5$, et la monallyline de M. Tollens $C^6H^{10}O^5$; les auteurs envisagent cette dernière comme identique avec l'éther glycérique, car elle présente les mêmes réactions fondamentales :

1° Chauffé pendant quatre heures à 186° avec de l'eau, ce produit se transforme en glycérine ;

2° Chauffé avec HCl ou H^2SO^4 étendu, ou bien avec du chlorure de zinc, il donne une aldéhyde (probablement l'aldéhyde propylique) ;

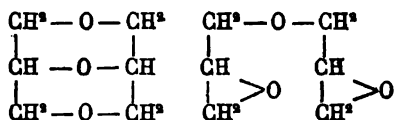
3° Chauffé avec de la potasse concentrée, il donne du phénol, par déshydratation (le produit lui-même ne donne pas les réactions du phénol). Cette dernière formation s'exprime par l'équation



Sur l'éther glycérique, par M. H. de GEGERFELT (1).

L'auteur a obtenu, dans la préparation de l'alcool allylique, un produit présentant la composition de l'éther glycérique de MM. Linnemann et de Zotta et de la monallyline de M. Tollens, mais présentant avec ces composés certaines divergences.

Ce produit s'est rencontré dans le résidu de la distillation de la glycérine, lors de la préparation de l'alcool allylique. Il distille à 170—172° et s'obtient par distillation fractionnée du résidu passant de 160 à 280°. C'est un liquide épais, incolore, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Densité à 18° = 1,0907. Des deux formules suivantes,



que l'on peut assigner à ce corps, la seconde paraît la plus probable à l'auteur qui envisage ce corps comme l'éther du glycide.

Sur le pentachlorophénol,
par MM. V. NERZ et W. WERTH (2).

On fait passer un courant de chlore dans un mélange chauffé à

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 919. — 1871, n° 17.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 981. — 1871, n° 18.

100°, de phénol et de chlorure d'antimoine; on traite le produit brut par la soude qui dissout le pentachlorophénol et qui l'abandonne de nouveau par l'addition de HCl. On le purifie par distillation avec la vapeur d'eau et par cristallisation. Le produit obtenu possède les propriétés indiquées par Laurent. Ce sont des aiguilles blanches fusibles à 185° et sublimables; chauffées fortement, elles se décomposent. Le pentachlorophénol distille facilement dans un courant de vapeur d'eau surchauffée à 150°–180°. Il est peu soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Ses combinaisons avec la potasse et la soude cristallisent en longues aiguilles anhydres, solubles dans l'éther.

Les auteurs n'ont pas réussi à transformer ce corps en perhydroxyle-benzine.

Les alcalis, vers 200°, ne le décomposent que difficilement.

**Action des alcalis sur la nitrobenzine,
par MM. V. MERZ et B. CORAY (1).**

Lorsqu'on chauffe la nitrobenzine avec de l'hydrate de potasse, il s'établit une réaction très-vive et un abondant dégagement de vapeurs combustibles; aussi ne faut-il employer que peu de nitrobenzine à la fois, et la dissoudre dans de l'aniline.

Dans cette circonstance, on remarque une production d'ammoniaque, et lorsqu'on verse le produit de la réaction dans de l'acide chlorhydrique étendu, il se sépare un précipité visqueux brun, qui cristallise après quelque temps. Ce dépôt fut traité par la soude, pour lui enlever une résine acide, puis recristallisé dans l'alcool étheré. On obtient ainsi de belles tables rouges, fusibles à 66°, constituant de l'*azobenzide*. Les eaux mères de ce corps paraissent renfermer de l'*azoxybenzide*.

Parmi les autres produits de la réaction, se trouve de l'aniline. La réaction est en définitive la même que lorsqu'on opère en présence de l'alcool, seulement ici c'est la nitrobenzine elle-même qui agit comme réducteur sur une autre partie.

Le nitrotoluène est décomposé par la potasse avec la même énergie; parmi les produits se trouvent de la toluidine et de l'aniline, mais pas d'*azobenzide*.

Les produits plus nitrés, la binitrobenzine, la binitronaphaline,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 981. — 1871, n° 18.

etc., sont encore décomposés plus violemment, et presque tout le produit se carbonne.

Sur l'acide amidophénylsulfureux, par M. L. PRATESI (1).

L'acide phénolsulfureux brut forme avec l'aniline une masse cristalline soluble dans l'eau et dans l'alcool. Purifié, puis soumis à la distillation, ce sel fond, donne du phénol, se concrète de nouveau, puis donne de l'aniline et de l'acide sulfureux; il se condense du sulfite d'aniline dans le col de la cornue. Le résidu de la distillation, repris par de l'eau bouillante, laisse du charbon, et cède à l'eau un corps qui se dépose, par le refroidissement, en aiguilles incolores. D'après ses propriétés, ce corps est de l'acide amidophénylsulfureux $C^6H^4 \begin{cases} AzH^2 \\ SO^2H \end{cases}$ isomérique avec l'acide sulfanilique de Laurent, et identique avec celui de Gerhardt, de Hofmann et Buckton, et de Schmitt.

Sur l'acide paraphénolsulfureux, par M. Em. KOPP (2).

L'auteur a soumis à une nouvelle étude l'acide paraphénolsulfureux, sur lequel existent certaines indications contradictoires.

Lorsqu'on fait réagir, parties égales de phénol et d'acide sulfurique, vers 80° ou 100°, on n'obtient presque, après trente-six heures, que de l'acide paraphénolsulfureux, qui cristallise en aiguilles très-déliquescentes.

L'eau régale agit sur le paraphénolsulfite de calcium en donnant un corps cristallin jaune ayant un fort pouvoir colorant; les eaux mères donnent, par l'acide chlorhydrique, un précipité cristallin blanc.

Le sel de zinc fournit, par l'oxydation, une huile brune formant avec les alcalis des sels cristallisés, colorés et explosibles.

L'acide libre fournit, par l'action du chlorate de potasse, de petites aiguilles jaunes. L'action simultanée de l'acide nitrique et du chlorate de potasse donne une huile brune et un corps d'un jaune intense cristallisé en aiguilles groupées sphériquement.

L'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse donnent une masse brune, difficilement cristallisable.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 970. — 1871, n° 18.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 977. — 1871, n° 18.

M. Tuchschnid, en nitrant le paraphénolsulfite de potassium en solution alcoolique, a obtenu de l'acide nitrophénolsulfureux. L'action de l'acide arsénique sur le sel de mercure donne un produit cristallisé très-colorant.

Le *paraphénolsulfite d'aniline* cristallise en petites lamelles incolores assez solubles dans l'eau, fusibles à 170° en un liquide qui rougit rapidement. Il se décompose vers 180°-190° en phénol qui distille et en *acide sulfanilique* :



En chauffant brusquement, il se sublime un peu de sulfite d'aniline.

Le *métaphénolsulfite d'aniline* se décompose de la même manière.

L'acide sulfanilique ne présente aucune différence de forme ou de solubilité, qu'il soit préparé par le métal ou par le paraphénylsulfite d'aniline.

MM. Girard et de Laire ont obtenu, par cette décomposition, du sulfate et du sulfite d'aniline; ceux-ci proviennent évidemment de la décomposition de l'acide sulfanilique d'abord formé.

Action de l'acide nitrique sur l'acide dichlorophénolsulfureux,
par M. ARMSTRONG (1).

L'*acide dichlorophénol-parasulfureux*, $\text{C}^6\text{H}^{\text{s}}\text{Cl}^{\text{s}}\text{OH}.\text{SO}^{\text{s}}\text{H}$, a été préparé par le procédé de MM. Kolbe et Gauhe, qui consiste à ajouter, en agitant sans cesse, 22 p. d'acide chlorhydrique concentré à un mélange de 3 p. de chlorate de potassium et de 10 p. de phénolparasulfite, contenu dans une capsule de porcelaine.

L'acide phénolparasulfureux avait été obtenu en chauffant des quantités équivalentes de phénol et d'acide sulfurique à 100° pendant six heures.

On additionne le produit de l'action du chlorate de 40 p. d'acide chlorhydrique concentré, qui laisse le chlorure de potassium et dissout le dichlorophénolsulfite; celui-ci est purifié par évaporations et cristallisations.

A 50 grammes de ce sel sec on ajoute 200 grammes d'acide azotique ($D=1,36$), en ne laissant pas la température s'élever au-dessus de 60°. L'action est vive, mais il se dégage peu de gaz : le tout se prend bientôt en une masse cristalline qu'on lave à l'eau et qu'on fait cristalliser dans l'eau bouillante; c'est le *dinitrochlorophénol*

(1) *Journal of the Chemical Society* [2], t. ix, p. 1112.

$C^6H^3(AzO^3)_3, Cl, OH$. Il est presque insoluble dans l'eau froide ; légèrement volatil dans un courant de vapeur d'eau, il fond à $110-111^\circ$, et cristallise en paillettes jaune pâle qui apparaissent au microscope en aiguilles aplaties groupées en étoiles. Ce sont les caractères du β dinitrochlorophénol de MM. Faust et Saame (1).

La substitution nitrée a donc porté à la fois sur le groupe HSO^3 et sur un atome de chlore.

Le *dérivé potassique* du β dinitrochlorophénol, $C^6H^3(AzO^3)_3Cl, OK$, cristallise en courtes aiguilles brillantes et jaunes, renfermant une molécule d'eau.

Le *dérivé sodique* est en touffes d'aiguilles jaunes et courtes ; il contient $1 \frac{1}{2} H^2O$.

Le *dérivé ammonique* possède une composition et des propriétés semblables ; il présente une telle insolubilité dans l'eau froide, que l'ammoniaque le précipite de solutions étendues de dinitrochlorophénates métalliques.

Le *dérivé barytique* cristallise avec $9 \frac{1}{2} H^2O$ (9 selon Faust et Saame). Aiguilles d'un jaune d'or, devenant vermillon à 150° .

Le *dérivé calcique* est en longues aiguilles aplaties, d'un jaune d'or, renfermant $7H^2O$.

Le *dérivé magnésique* cristallise soit avec $7H^2O$, soit avec $10H^2O$, selon la concentration. Aiguilles fines et longues, d'un jaune pâle.

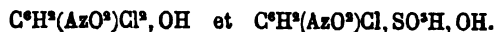
Le *dérivé cuivrique* donne de longues aiguilles soyeuses d'un jaune verdâtre contenant $8H^2O$.

On a répété le traitement du dichlorophénolparasulfite de potassium par l'acide nitrique, en refroidissant dans la glace et en ajoutant le sel peu à peu.

Cette fois, il s'est produit, outre le β dinitrochlorophénol



l'orthonitrodichlorophénol et l'acide nitrochlorophénolsulfureux



On a traité le tout par le carbonate potassique, et séparé les sels de potasse par cristallisations successives.

Le *dérivé potassique* du nitrodichlorophénol est jaune-brun ; le phénol correspondant, qu'on ne peut retirer par l'acide nitrique, est presque incolore, peu soluble dans l'eau bouillante, d'où il cristallise en longues aiguilles presque incolores, fusibles à 125° ,

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. xiii, p. 63.

non sans se décomposer partiellement en émettant du bioxyde d'azote mélangé d'un peu d'azote. Il est identique avec l'*orthonitrodichlorophénol* de M. Seifert.

Le *dérivé sodique* est en aiguilles jaunes brillantes, très-solubles dans l'eau chaude, assez solubles dans l'eau froide, et renfermant $5\text{H}^2\text{O}$.

Le *dérivé barytique* cristallise avec $4\text{H}^2\text{O}$, et donne des aiguilles aplaties rouge clair, très-solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'eau froide. On l'a obtenu une fois en aiguilles jaune pâle qui, chauffées sous l'eau, se sont transformées dans la modification rouge.

Le *dérivé calcique* est en aiguilles d'un jaune d'or, contenant $9\text{H}^2\text{O}$ et perdant de l'eau dans l'air sec.

Le troisième produit de l'action de l'acide nitrique froid sur le dichlorophénolsulfite de potassium, traité par le carbonate de potasse, donne un dérivé potassique orange fort soluble dans l'eau tiède. L'acide nitrique ne précipite pas immédiatement cette solution; mais il se sépare par refroidissement un sel acide jaune pâle dont l'analyse correspond à



le sel primitif étant



Pour obtenir l'*orthonitrodichlorophénol*, il faut ajouter l'acide nitrique à une solution concentrée et tiède de dichlorophénol-parasulfite de potassium; il se forme peu du dérivé chlorobinitré dans ce cas. Une solution saturée et bouillante de nitrodichlorophénol, additionnée d'un peu d'acide nitrique ($D.=1,45$), portée à l'ébullition pendant deux ou trois minutes, puis refroidie, laisse déposer des cristaux de *dinitrochlorophénol* fondant à 110 et 111° .

L'acide, plus concentré, donne des résines et de la *dichloroquinone*.

En chauffant le sel acide orange cité un peu plus haut avec l'acide sulfurique, on a aussi très-facilement du dinitrochlorophénol; celui-ci, en solution aqueuse, donne par l'action du chlore à froid un *nitrodichlorophénol* fondant à 122 et 123° , et paraissant identique avec celui qui provient de la nitration du dichlorophénol. Son dérivé potassique, séché à l'air, est anhydre; c'est un sel rouge en aiguilles aplaties et dichroïques.

Sur la nature de l'acide phényle-disulfureux,
par M. E. BRUNNER (1).

L'acide phényldisulfureux, préparé par l'action de l'anhydride sulfurique sur l'acide monosulfureux, est transformé en sel potassique et distillé avec du cyanure de potassium. On obtient, outre du carbonate d'ammoniaque, un liquide renfermant de la benzine, du benzonitrile et un corps cristallisable en aiguilles blanches, ne fondant pas encore à 195°. Ce corps, qui n'a pas été analysé, est la *dicyanobenzine* (1 et 4) fournissant de l'acide téréphtalique par l'action de la potasse bouillante. L'auteur conclut de là que l'acide phényldisulfureux présente les positions 1 et 4.

Dans le but de préparer un isomère de cet acide, les auteurs ont essayé de préparer l'acide thiophénolsulfureux, qui aurait ensuite été soumis à l'oxydation. Mais le thiophénol ne se transforme pas en acide sulfo-conjugué par l'action de l'acide sulfurique. Il se dissout dans ce dernier avec une belle coloration bleue (fait déjà observé par M. Kolbe avec le sulphydrate de tolyle), et il se produit en même temps beaucoup d'acide sulfureux. L'addition d'un peu d'eau fait disparaître la coloration bleue et sépare de la solution un corps rougeâtre, se redissolvant dans $\text{H}^{\circ}\text{SO}^4$ avec la même coloration bleue. Ce corps a donné à l'analyse des chiffres se rapprochant de la formule $\text{C}^{\circ}\text{H}^{\circ}\text{SO}^2$. Il se formerait d'après l'équation



Ce serait un isomère de l'acide phénylhydrosulfureux $\text{C}^{\circ}\text{H}^{\circ}.\text{HSO}^2$.

Sur la pseudotoluidinurée, par M. E. GIRARD (2).

De la pseudotoluidine fut chauffée au bain-marie avec du sulfure de carbone en solution alcoolique jusqu'à cessation de dégagement d'hydrogène sulfuré. La sulfocarbo-pseudotoluidine se dépose par le refroidissement. Recristallisée, elle constitue des aiguilles blanches, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 165°.

Son analyse a conduit à la formule $\text{CS} \begin{cases} \text{AzH.C}^{\circ}\text{H}^7 \\ \text{AzH.C}^{\circ}\text{H}^7 \end{cases}$.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 984. — 1871, n° 18.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 985. — 1871, n° 18.

Recherches sur la série de la benzoïne,
par M. TH. ZINCKE (1).

Dans leur dernière manière de formuler les corps de cette série, MM. Limpricht et Schwanert figurent les deux groupes phényles comme unis au même atome de carbone. Le stilbène (toluylène) notamment est représenté par la formule de Staedeler (2) :



Mais cette formule ne rend compte ni de la formation du stilbène par les dérivés sulfurés du benzyle, ni de sa transformation en dibenzyle $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}^2\text{-CH}^2\text{-C}^6\text{H}^5$. La formule : $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH=CH-C}^6\text{H}^5$, rend mieux compte des métamorphoses du stilbène. Elle avait d'abord été établie par M. Grimaux, ainsi que par M. Kekulé et par MM. Limpricht et Schwanert eux-mêmes. Après avoir rappelé les formules données par M. Grimaux et par M. Kekulé aux dérivés de la benzoïne, formules dans lesquelles il existe toujours deux groupes C^6H^5 , unis à 2 atomes de carbone, l'auteur pose les formules suivantes comme lui paraissant les plus probables ; cependant l'expérience ne les a pas justifiées :

Acide benzilique.	$\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH.OH-C}^6\text{H}^5\text{-CO}^2\text{H}$
Benzile.	$\text{C}^6\text{H}^5\text{-CO-C}^6\text{H}^5\text{-COH}$
Benzoïne.	(I) $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH.OH-C}^6\text{H}^5\text{-COH}$
	(II) $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CO-C}^6\text{H}^5\text{-CH}^3\text{OH}$
Désoxybenzoïne .	(I) $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}^3\text{-C}^6\text{H}^5\text{-COH}$
	(II) $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CO-C}^6\text{H}^5\text{-CH}^3$.

Il était probable que l'oxydation des différents corps de cette série servirait de criterium pour décider entre ces trois opinions.

Dans la première, on devrait obtenir de la benzophénone ; dans la seconde, de l'acide benzoïque ; dans celle de l'auteur, un acide $\text{C}^6\text{H}^5\text{O}^3$ ou le produit d'oxydation de celui-ci, la benzophénone.

Le stilbène donne, lorsqu'on l'oxyde par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, de l'acide benzoïque et de l'essence d'amandes amères ; c'est ce qu'avaient déjà observé MM. Limpricht et Schwanert. La production d'aldéhyde benzoïque n'a rien de surprenant.

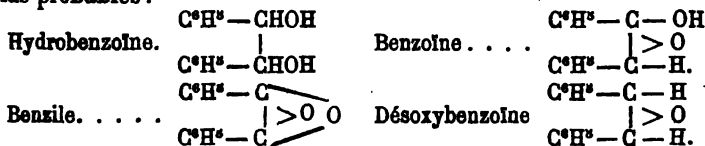
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 836. — 1871, n° 15.

(2) *Voy. Bulletin de la Société chimique*, t. xiv, p. 299.

Le molécule de stilbène $C^6H^5-CH=CH-C^6H^5$ se dédouble par la fixation de O^2 en deux fois C^6H^5-COH .

La benzoïne fournit les mêmes produits d'une manière très-nette. La benzile s'oxyde plus difficilement, mais se transforme pourtant, par une action prolongée, en acide benzoïque.

Ces expériences viennent donc infirmer les formules de MM. Limpricht et Schwanert et celles que l'auteur pensait pouvoir adopter; elles justifient au contraire la manière de formuler de M. Grimaux et de M. Kekulé. Seulement, les rapports entre la benzoïne, le benzile et l'acide benzilique ne sont pas aussi simples qu'on l'admet généralement, c'est-à-dire que la première ne peut pas être l'aldéhyde, ni le second l'anhydride de l'acide benzilique. Dans l'état actuel, l'auteur regarde les formules suivantes comme les plus probables :



Néanmoins il faut faire des réserves relativement à l'hydrobenzoïne, MM. Limpricht et Schwanert admettant 4 corps qui présentent cette composition.

La formule de la benzoïne s'accorde avec l'oxydation de ce corps et avec sa transformation en désoxybenzoïne.

Celle du benzile explique sa formation par la benzoïne, l'action de PCl^5 et de l'hydrogène, etc., mais elle ne rend pas compte, pas plus que la formule de Staedeler, de sa transformation en acide benzilique. Cet acide du reste ne résulte pas d'une réaction simple et unique, car il se forme beaucoup de produits secondaires.

Le stilbène, chauffé à 150° avec de l'acide bromhydrique concentré, s'y combine en donnant probablement un composé



qui devra conduire à l'hydrate de toluényle obtenu par MM. Limpricht et Schwanert en partant de la désoxybenzoïne.

Sur les alcools toluylénique, isotoluylénique et stilbénique,
par **MM. H. LIMPRICHT** et **H. SCHWANERT** (1).

L'alcool toluylénique (2) possède la même composition que l'hy-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLX, p. 177. — Novembre 1871.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. IX, p. 330.

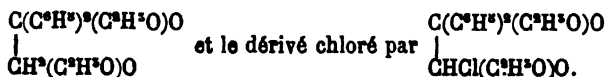
drobenzoïne obtenue par M. Zinin par l'action de la potasse alcoolique sur la benzoïne et que le produit de la réduction de l'aldéhyde benzoïque.

Le bromotoluyène $C^{14}H^{12}Br^2$ a été traité par l'acétate d'argent et l'acide acétique, au réfrigérant ascendant; l'acétate obtenu fut alors traité par une solution alcoolique de potasse. Par l'addition d'eau, il se sépara un précipité qu'on fit cristalliser dans l'alcool. Le produit obtenu est un mélange que les auteurs n'ont pas pu séparer complètement. Il se forme d'abord des tables ou des prismes incolores et volumineux, puis de fines aiguilles très-solubles, et il reste finalement une eau mère sirupeuse, qui n'a pas été examinée. Les premiers cristaux sont de l'alcool *toluylénique*; les seconds, un isomère, l'alcool *isotoluylénique*.

Alcool toluylénique. — Ses cristaux appartiennent au système monoclinique. Ils sont peu solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'éther et dans l'alcool bouillant, beaucoup moins dans l'alcool froid. Son point de fusion n'a pas pu être déterminé exactement; il est situé entre 115 et 146° ; il présente sous ce rapport des irrégularités qui peuvent faire penser que ce composé existe sous deux modifications. Ses dérivés acétiques présentent la même irrégularité.

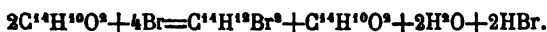
Chauffé à 160° avec de l'acide acétique cristallisable, il donne un produit précipitable par l'eau et cristallisant dans l'alcool, par un fort refroidissement, en mamelons formés de petits prismes. Ce produit a été obtenu une fois fondant à 85° , d'autres fois entre 87 et 94° . Il renferme $C^{14}H^{12}(C^2H^3O)^2O^2$. Ses eaux mères finissent par se prendre en une masse gommeuse qui paraît être le monoacétate $C^{14}H^{12}(C^2H^3O)O^2$.

Chauffé à 166° avec de l'anhydride acétique, il fournit de fines aiguilles blanches (fusibles une fois à 98° , une autre fois à 113°), répondant également à la formule $C^{14}H^{12}(C^2H^3O)^2O^2$. Avec le *chlorure d'acétyle*, on obtient deux combinaisons: l'une qui est le diacétate (fusible cette fois à 116°), et des aiguilles beaucoup plus solubles, fusibles à 57° et renfermant du chlore, $C^{14}H^{12}O^2Cl$ (résultats assez divergents: $C=67,0$ à $68,6$; $H=5,7$ à $5,4$). A 140° , l'alcool enlève tout le chlore à cette combinaison, et la solution renferme du toluylène. Les auteurs représentent le diacétate par la formule



La benzoïne produite par l'action de l'acide nitrique sur l'alcool toluylénique est identique à la benzoïne ordinaire. Il se forme en même temps du benzile.

Le brome n'agit que lentement sur l'alcool toluylénique en solution étherée; il se forme du bromure de toluylène (fusible à 230°), insoluble dans l'alcool, et du benzile :



L'alcool toluylénique n'est attaqué qu'à 180° par une solution alcoolique de potasse ou d'éthylate de sodium. Il se produit un gaz combustible.

L'eau ajoutée au produit en sépare un précipité, et la liqueur filtrée en fournit un second par l'addition de HCl.

Le corps précipité par l'eau renferme du toluylène, en quantité d'autant plus considérable que l'action a été prolongée plus longtemps, et un corps oléagineux incristallisable dans l'alcool, renfermant 83,7 à 83,3 de carbone et 7,4 à 7,7 d'hydrogène.

Le corps précipité par HCl se dissout dans l'éther; par l'évaporation de ce dernier, il reste une masse sirupeuse et des cristaux qui sont de l'acide benzinique.

L'acide sulfurique étendu transforme à l'ébullition l'alcool toluylénique en composé $C^{14}H^{12}O$, qui se sépare à l'état d'une résine cristallisable dans l'alcool étheré, en petites aiguilles brillantes, peu solubles dans l'alcool froid et fusibles à 95°. Leurs eaux mères laissent une combinaison sirupeuse de même composition.

Le brome agit sur ce composé en donnant du bromotoluylène. Le chlorure d'acétyle le transforme en une résine brune.

Alcool isotoluylénique. — Cet alcool, obtenu en même temps que le précédent, cristallise dans l'alcool fort en fines aiguilles incolores, et dans l'alcool faible en petites lamelles. Il fond à 96°.

Le diacétate obtenu par l'action de l'anhydride acétique à 160° est précipitable par l'eau, soluble dans l'alcool et cristallisable en aiguilles blanches fusibles à 135°; il se produit en outre une huile se concrétant facilement en cristaux fusibles à 96° et ayant la même composition.

L'acide sulfurique étendu agit sur cet alcool à peu près comme sur le précédent.

L'acide nitrique le transforme en benzoïne.

Alcool stilbénique. — Les auteurs donnent ce nom au composé $C^{14}H^{14}O^2$, produit par l'action de la potasse alcoolique sur la

benzoïne, réservant le nom d'hydrobenzoïne au produit de l'action de l'hydrogène naissant sur l'aldéhyde benzoïque.

Il cristallise en prismes quadrangulaires volumineux, du système orthorhombique (angles de 60 et 120°). Il est soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther, très-peu soluble dans l'eau. Il fond à 132°.

Chauffé avec de l'acide acétique à 170°, il donne le diacétate en aiguilles fusibles à 135°, et le monoacétate fusible à 77°. L'anhydride acétique et le chlorure d'acétyle ne donnent que le diacétate fusible à 135°.

Le brome le dédouble en bromotolylène et en benzile.

L'alcoolate de sodium le transforme en hydrate de toluényle, $C^{10}H^{14}O$, et en tolulène, $C^{10}H^{12}$.

L'acide sulfurique étendu donne la combinaison $C^{10}H^{12}O$, cristallisable dans l'alcool bouillant, en aiguilles fusibles à 125°, ce qui le distingue de l'alcool tolulénique.

En résumé, on connaît au moins trois isomères $C^{10}H^{14}O$:

1° L'alcool tolulénique, obtenu par le bromure de tolulène, qui fond de 115 à 146° et qui est peut-être un mélange ;

2° L'alcool isotolulénique, qui a la même origine et qui fond à 96° ;

3° L'alcool stilbénique, fusible à 132°, dérivé de la benzoïne.

L'hydrobenzoïne de M. Ammann (aldéhyde benzoïque, amalgame de sodium et eau) paraît identique avec ce dernier.

L'isohydrobenzoïne de ce chimiste ne paraît correspondre à aucune des combinaisons ci-dessus.

**Sur une nouvelle synthèse de l'acide formobenzoylique,
par M. O. MUELLE (1).**

Dans la préparation de l'acide formobenzoylique ou phénylglycolique $OH-CH_2.C^6H^5-COOH$, l'essence d'amandes amères, l'acide cyanhydrique et l'acide chlorhydrique se mélangent mal et ne réagissent qu'incomplètement. L'auteur a cherché à faire disparaître cet inconvénient en préparant d'abord le *nitrile formobenzoylique* $OH-CH_2.C^6H^5-CAz$ par l'action du cyanure de potassium sur le sulfite de benzoyle-sodium. On fait bouillir avec de l'alcool le mélange de ces deux corps ; il se forme un dépôt salin abondant (sulfite sodico-potassique et carbonate de potasse), et la solution alcoolique brune abandonne par l'évaporation un liquide épais, brun,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 980. — 1871, n° 18.

à odeur balsamique. Ce produit brut, renfermant le nitrile cherché, fut traité directement par de l'acide chlorhydrique bouillant. La solution acide fut évaporée à sec et le résidu transformé en sel barytique qu'on épuisa par de l'alcool éthéré. Ce sel, décomposé par l'acide sulfurique, fut alors agité avec de l'éther, qui en extrait l'acide formobenzoylique pur. Sa nature a été établie par l'analyse et par l'examen de ses sels de potassium et de cuivre.

Sur l'acide chrysanisique et sur son isomère de la série *méta*,
par M. H. SALKOWSKI (1).

L'auteur a montré que l'acide chrysanisique est de l'acide dinitramidobenzoïque, mais sa formation, par l'action de l'acide nitrique sur l'acide nitransisique, ne trouvait pas d'explication. Cet acide chrysanisique se produit aussi par l'action de l'ammoniaque sur l'oxyacide dérivé du chrysanisate diéthylique. Il était à présumer que la formation d'acide chrysanisique dans le premier cas n'a lieu que lorsqu'on fait agir l'ammoniaque sur le produit brut, pour en séparer le dinitranisol, formé en même temps. C'est, en effet, ce qui a lieu. Le produit brut ne renferme pas d'acide chrysanisique; car la potasse n'en dégage pas d'ammoniaque, et la potasse alcoolique ne le colore pas en noir, mais en cramoisi.

Ce produit brut, traité par le carbonate de soude étendu, fournit de l'acide dinitranisique, qui se sépare par l'addition de HCl. Cet acide dinitranisique $C^6H^3(AzO^2)^2.OCH^3.COOH$ cristallise dans l'alcool en aiguilles feutrées, insolubles dans l'eau et fusibles à 171° - 173° . L'ammoniaque concentrée le transforme en acide chrysanisique, et ce n'est qu'en employant de l'ammoniaque très-étendue qu'on peut de nouveau séparer l'acide dinitranisique par l'addition d'un acide. L'acide chrysanisique ainsi obtenu fondait à 258° - 259° et son éther à 114° .

Les alcalis transforment l'acide dinitranisique, comme l'acide chrysanisique en acide dinitroxybenzoïque.

L'action de l'acide nitrique fumant sur l'acide nitransisique est la suivante : une portion de celui-ci se nitrifie davantage, tandis que le carboxyle d'une autre est oxydé à l'état d'acide carbonique. Quant au groupe AzH^3 de l'acide chrysanisique, il occupe la position *para*, et cet acide constitue l'acide dinitroparamido-benzoïque, et l'acide oxydé qui en dérive est l'acide dinitropara-oxybenzoïque.

(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. xv, p. 870. — 1871, n° 16.

L'auteur a cherché à obtenir l'isomère de l'acide chrysanisique dans la série *méto*.

Le *dinitrosalicylate de méthyle*, qui fond à 127°-128°, donne la combinaison argentique : $C^6H^2(AzO^2)^2.OAg.^mCOOCH^3$; et celle-ci, par l'action de l'iodeure d'éthyle, donne l'éther



formant des cristaux monoliniques, fusibles à 80°. Cet éther se colore en jaune-rouge par l'action de l'ammoniaque bouillante et se transforme en une masse jaune cristallisable dans l'alcool bouillant en lamelles recourbées, fusibles à 165°. Quant à la solution, elle renferme le sel ammoniacal de l'acide



précipitable par HCl. Le composé cristallisé est son éther méthyl-lique, difficilement attaqué par l'ammoniaque. L'éther éthy-lique de cet acide fond à 135°.

L'acide lui-même, qui est l'*acide dinitramidosalylique*, ou *chry-salylique*, ou *dinitranthranilique* (acide métachrysanisique), res-semble beaucoup à l'acide chrysanisique. Il fond presque à la même température (256°); mais ses éthers fondent à 21° plus haut. Son sel ammoniacal renferme une molécule d'eau qu'il perd à 100°, tandis que le chrysanisate d'ammoniaque est anhydre.

Formation directe des dérivés amidés aromatiques,
par M. H. SALKOWSKI (1).

La formation de picramide par la trinitrobenzine, de chloranila-mide et d'acide chloranilamique par la tétrachloroquinone, sont les seuls exemples de formation d'amides aromatiques par l'action directe de l'ammoniaque. L'auteur a étendu ces exemples à un certain nombre de dérivés phéniques et benzoïques nitrés; dans ces exemples, c'est toujours un reste alcoolique qui s'échange contre AzH^3 . Cette formation correspond donc à celle des amides par l'action de l'ammoniaque sur les éthers.

L'éther picrique, $C^6H^2(AzO^2)^3.OC^2H^5$, et le trinitranisol,



donnent l'un et l'autre de la picramide.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 873. — 1871, n° 16.

L'acide dinitranisique et l'éthylidinitroparoxibenzoate d'éthyle,



donnant, comme on l'a vu dans l'article précédent, de l'acide chrysanisique.

Enfin, les éthylidinitrosalicylates de méthyle et d'éthyle,



donnent l'isomère de l'acide chrysanisique, l'acide chrysalylique.

L'ammoniaque alcoolique agit beaucoup plus énergiquement que l'ammoniaque aqueuse.

Les composés qui renferment en même temps un résidu d'alcool dans le carboxyle présentent cette particularité, que ce reste alcoolique n'est pas attaqué par l'ammoniaque alcoolique, tandis que l'ammoniaque aqueuse agit sur une partie de la combinaison, en remplaçant OC^2H^2 ou OCH^2 de la chaîne latérale, non par AzH^2 , mais par OAzH^2 , c'est-à-dire qu'il agit, d'une part en amidant le composé, d'autre part en le saponifiant.

A l'occasion de cette communication, M. E. Ludwig signale dans une note préalable (1) la facilité avec laquelle le dérivé quinoïdique du naphтол échange de l'hydroxyle contre AzH^2 par l'action directe de l'ammoniaque. Ainsi, l'*oxynaphtoquinone*, $\text{C}^{10}\text{H}^6.\text{O}^2.\text{OH}$, traitée par l'ammoniaque aqueuse ou alcoolique à 100-110°, donne de l'*amidonaphtoquinone*, $\text{C}^{10}\text{H}^6.\text{O}^2.\text{AzH}^2$.

Sur la présence de la pyrocatéchine dans les plantes,
par M. E. de GORUP-BESANEZ (2)

L'auteur a rencontré la pyrocatéchine dans les feuilles de vigne vierge (*Ampelopsis hederacea*); elle se trouvait dans les solutions obtenues en décomposant le précipité plombique par l'hydrogène sulfuré.

Eisfeldt a bien rencontré ce principe dans diverses variétés de kino, mais sa présence peut être attribuée au traitement qu'on fait subir au kino pour son extraction, traitement dans lequel on emploie une température assez élevée. Or, M. Hoppe-Seyler vient de montrer que les hydrates de carbone peuvent donner de la pyrocatéchine par l'action de l'eau à une température élevée.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 970. — 1871, n° 18.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 870. — 1871, n° 16. — *In extenso*: *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXI, p. 225. — Février 1872.

Indépendamment de cette pyrocatéchine, l'auteur a constaté, dans l'extrait des feuilles de vigne vierge, la présence de crème de tartre, de tartrate de chaux, d'acide tartrique libre, de gomme, et d'une quantité notable de sucre fermentescible, mélange de lévulose et de dextrose.

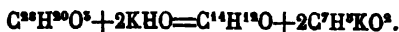
M. Fluckiger, dans une note postérieure (1), établit que la pyrocatéchine doit préexister dans les kinos; la température employée dans la préparation de cette résine ne dépasse pas 100°, car on se borne à dessécher le suc extrait par incision; quelques variétés même, qui sont en larmes, résultent d'une évaporation du suc sur l'arbre lui-même.

Recherches sur le lépidène, par M. N. ZININ(2).

Traité par l'acide azotique ou par l'acide chromique, le lépidène $C^{12}H^{10}O$ fournit, comme on sait, l'oxylépidène $C^{12}H^{10}O^2$. Ce dernier, dissous dans l'acide acétique cristallisable, se dédouble, sous l'influence de l'acide chromique bouillant, en acide benzoïque et benzile; mais en observant certaines précautions, on obtient en outre un nouveau corps intermédiaire, le *dioxylépidène*, $C^{12}H^{10}O^3$. Les meilleures conditions pour l'obtenir sont les suivantes : on délaye 25 grammes d'oxylépidène dans 200 grammes d'acide acétique cristallisable, et l'on ajoute 12 à 15 grammes d'acide chromique dissous dans 150 grammes d'acide acétique, et l'on chauffe à 90°-95°, jusqu'à ce que tout soit dissous, et que la solution soit devenue jaune. Par le refroidissement, le dioxylépidène cristallise en tables volumineuses, rhombiques ou quadratiques, qu'on lave à l'acide acétique et à l'alcool, et qu'on fait recristalliser dans l'alcool.

Le dioxylépidène $C^{12}H^{10}O^3$ fond à 157° et se concrète en une masse amorphe, qui redevient cristalline lorsqu'on la chauffe à 150°. Il se dissout dans 24 parties d'alcool bouillant à 95 centièmes. Il se dissout dans son poids d'acide acétique bouillant. L'acide chromique bouillant le dédouble en acide benzoïque et benzile. Il ne fournit pas de lépidène par les agents réducteurs, ce qui a lieu pour l'oxylépidène.

La potasse alcoolique le dissout en le dédoublant en désoxybenzoïne et acide benzoïque :



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 1. — 1872, n° 1.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 973. — 1871, n° 18.

Sur l'acénaphthalide et quelques-uns de ses dérivés,
par M. P. RÖTHER (1).

L'*acénaphthalide*, $C^{10}H^7.AzH.C^2H^3O$, se produit lorsqu'on chauffe pendant plusieurs jours, poids égaux de naphtylamine et d'acide acétique cristallisable. Elle est insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Elle cristallise en belles aiguilles, généralement d'un rouge pâle. Sublimée, elle est en filaments blancs très-déliés et entrelacés. Elle fond à 159° et cristallise par le refroidissement. L'acide chlorhydrique bouillant ne l'attaque pas; la potasse la dédouble.

L'acénaphthalide se dissout dans l'acide nitrique fumant, avec dégagement de chaleur. L'eau sépare des cristaux jaunes, qui sont l'*acénaphthalide dinitré* $C^{10}H^5(AzO^2)^2.AzH.C^2H^3O$. Celle-ci est presque insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, assez soluble dans l'alcool bouillant. L'éther, le chloroforme, la benzine, l'acide acétique n'en dissolvent que fort peu, même à l'ébullition.

L'*acénaphthalide bromée*, $C^{10}H^6Br.AzH.C^2H^3O$, s'obtient par l'addition de brome à l'acénaphthalide en suspension dans le sulfure de carbone; le produit qui se sépare est insoluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool bouillant, qui l'abandonne en longues aiguilles concentriques, fusibles à 193° . La potasse bouillante ne l'attaque à l'ébullition que si elle est très-concentrée; il se sépare une huile très-colorée qui se concrète par le refroidissement. Ce produit est la *bromonaphtylamine* $C^{10}H^6Br.AzH^2$, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles mamelonnées brunes, d'une odeur repoussante. Elle fond à 94° . Son sulfate et son chlorhydrate cristallisent bien.

Dans l'espoir d'arriver à une bromonaphtaline isomérique avec celle obtenue directement par M. Glaser, l'auteur a traité la naphtylamine bromée d'après la méthode de M. Griess; mais le produit obtenu s'est trouvé identique avec la bromonaphtaline de M. Glaser. Ce résultat n'est pas sans intérêt au point de vue de la constitution des dérivés monosubstitués de la naphtaline.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 850. — 1871, n° 15.

Action de l'acide bromhydrique sur la mononitronaphtaline,
par M. H. BAUMHAUSE (1).

L'auteur a montré que la nitrobenzine donne, par l'action de HCl et de HBr, des dérivés chlorés et bromés de l'aniline, l'hydrogène de ces acides agissant sur le groupe AzO², et le chlore ou le brome sur l'aniline formée.

La nitronaphtaline se comporte différemment : elle dégage du bioxyde d'azote, et il se forme de la naphtaline bromée, qui n'a pas été obtenue à l'état de pureté. Dans tous les cas, il ne se produit pas de naphtylamine. La réaction peut se représenter par



Il se forme en outre un corps solide, qui est peut-être une naphtaline bibromée, fusible à 110° (M. Glaser en a décrit deux modifications fondant à 81 et 76°). Ce produit bibromé résulterait de l'action du brome mis en liberté sur la naphtaline monobromée.

Décomposition de l'albumine par le permanganate de potasse,
par M. H. TAPPEINER (2).

L'exposé de ce travail vient à la suite d'une note de M. H. Kolbe, dans laquelle le savant de Leipzig attaque avec sa violence habituelle la note de M. Béchamp sur ce sujet. Les conditions expérimentales dans lesquelles s'est placé l'auteur ne nous paraissent pas démontrer la non-production d'urée. Il fait agir au bain-marie, jusqu'à décoloration complète de la liqueur : 200 grammes de permanganate de potasse sur 20 grammes d'albumine ; les gaz qui se dégagent avec la vapeur d'eau possèdent l'odeur de l'ammoniaque et de la méthylamine. La solution filtrée, neutralisée par de l'acide sulfurique, puis distillée, laisse un résidu qui, agité avec de l'éther, cède à ce liquide de l'acide benzoïque ; la partie insoluble dans l'éther a fourni de la leucine. L'auteur pense que ce produit n'existe pas tel quel dans le liquide oxydé, mais qu'il provient de l'action de l'acide sulfurique sur des produits de la décomposition incomplète de l'albumine.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 926. — 1871, n° 17.

(2) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. iv, p. 408. — 1871, n° 19.

CHIMIE ANIMALE.

Nouvelle méthode pour séparer la dextrine et le glycogène des liquides et tissus animaux, par M. BRUCKE (1).

L'auteur a trouvé que l'on peut facilement et complètement séparer, par l'iodomercurate de potassium, les matières azotées qui accompagnent le glycogène. Pour retirer le glycogène du foie, ou pour le doser, on introduit pendant quelque temps l'organe frais dans de l'eau bouillante ; on l'en retire ensuite pour l'y introduire de nouveau après l'avoir trituré à l'état de bouillie ; on fait bouillir, on filtre et l'on refroidit rapidement par de l'eau froide ou de la glace. On ajoute alternativement à la liqueur de l'acide chlorhydrique et de l'iodomercurate de potassium, aussi longtemps qu'il se produit un précipité ; on filtre, et l'on ajoute de l'alcool qui occasionne la précipitation du glycogène. On lave celui-ci d'abord à l'alcool faible, puis à l'alcool fort, pour qu'il se détache aisément du filtre. Ainsi obtenu, il est exempt d'azote et de matières minérales ; il se colore en rouge par l'iode, et non en brun ; il faut éviter l'emploi d'un excès de réactif. Le glycogène dévie à droite le plan de polarisation.

Pour le dosage du glycogène, il faut le laver avec un mélange d'alcool et d'acide acétique cristallisable, pour éviter les pertes.

Sur l'acide cryptophanique, par M. J. PIRCHER (2).

L'auteur a répété les expériences sur l'acide cryptophanique retiré de l'urine par M. Thudichum (3). — Il pense que ce dernier n'a pas opéré sur un produit pur, et que l'acide cryptophanique n'existe pas ; néanmoins il est hors de doute que le mélange sur lequel a opéré M. Thudichum renferme des corps nouveaux.

Sur la reconnaissance des taches de sang, par MM. W. GUNNING et J. Van GEUNS (4).

On sait depuis longtemps que les taches de sang, même très-anciennes, sont facilement enlevées par une solution d'iodure de

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. x, p. 500. — 1871, n° 4.

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. x, p. 501. — 1871, n° 4.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. xiv, p. 335.

(4) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. x, p. 508. — 1871, n° 4.

potassium. Les solutions ainsi obtenues se prêtent bien à l'examen spectroscopique, mais elles ne peuvent servir à la préparation des cristaux du sang. Les auteurs ont rencontré dans l'acétate de zinc une substance qui précipite complètement la matière colorante du sang de cette solution. On lave par décantation le précipité floconneux, qui se dépose assez rapidement. On porte ce précipité encore humide sur le porte-objectif du microscope, on le laisse s'y dessécher; par l'addition à chaud de quelques gouttes d'acide acétique (procédé de Teichmann), on obtient de beaux cristaux d'hématine. La solution, précipitée par l'acétate de zinc, est tout à fait incolore.

**Sur l'empoisonnement par le phénol,
par M. Th. HUSEMANN (1).**

L'emploi du phénol en médecine a donné lieu à un certain nombre d'empoisonnements dont quelques-uns ont été suivis de mort. L'auteur a cherché à déterminer la quantité de phénol nécessaire pour tuer quelques animaux; pour les lapins, il faut 0 gr. 35 (en solution très-aqueuse concentrée) par kilogramme; pour les chats, il en faut moins, et il suffit de 0 gr. 15 par kilogramme pour amener la mort. M. Calvert a recommandé les huiles grasses (huiles d'olives, d'amandes) comme antidote du phénol; mais l'auteur les a trouvées inefficaces. Au contraire, le sucrate de chaux lui a donné de bons résultats: on dissout 16 parties de sucre dans 40 parties d'eau, et on y ajoute 5 parties de chaux que l'on a éteinte avec de l'eau; on agite fréquemment, et après huit jours on filtre et on évapore à sec. On peut aussi employer un lait de carbonate de chaux, mais son action comme antidote est beaucoup plus faible.

**Sur le liquide sécrété par les larves de *Cymbex*,
par M. A. J. van ROSSUM (2).**

Les larves de *Cymbex variabilis* possèdent des deux côtés du corps des pores qui sécrètent un liquide vert. Ce liquide est inodore et sans saveur, à réaction alcaline; chauffé doucement, il ne perd que peu d'eau, se boursoufle et se transforme en une masse gommeuse. Chauffé avec de la soude, il dégage de l'ammoniaque, et le résidu noircit une lame d'argent.

La solution aqueuse de ce liquide se coagule par la chaleur; il

(1) *Pharmaceutische Zeitschrift für Russland*, t. x, p. 609.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. vii, p. 423. — 1871, n° 14.

se dépose des flocons, quelquefois verdâtres, solubles dans la soude. Les acides azotique, sulfurique et chlorhydrique la précipitent ; il en est de même des sels de mercure, de cuivre et de plomb, ainsi que de l'alcool, du tannin, de l'acide phénique et de l'aniline. Ce liquide renferme donc de l'albumine. La solution, séparée du précipité d'albumine, ne laisse par l'évaporation que des traces d'une cendre blanche. La matière colorante est peut-être de la chlorophylle.

CHIMIE VÉGÉTALE.

Sur la répartition de la potasse et de la soude dans les végétaux, par M. Eug. Peligot (4^e Mémoire) (1).

L'auteur commence par décrire une expérience qui montre une fois de plus que dans une terre contenant, comme toutes les terres cultivées, du sel marin, celui-ci est délaissé par certaines plantes, tandis qu'il est absorbé par d'autres : une betterave venue dans un carré de panais contenait des sels de soude, tandis que les panais qui se trouvaient à quelques centimètres de cette betterave n'en contenaient pas.

Puis il reprend la suite de son dernier travail, dans lequel il avait établi que les sels de soude qu'on rencontre dans les plantes cultivées sur les bords de la mer, ont pour origine le sel qui se dépose à la surface de ces plantes.

Ces plantes venaient de polders ou lais de mer situés dans la baie de Bourgneuf (Vendée), qui représentent aujourd'hui une surface de 700 hectares environ, et un développement de digues de plus de 18 kilomètres. Avant leur endiguement, ils étaient couverts d'eau à chaque marée ; une fois endigués, ils sont desséchés et dessalés par un système très-efficace de drainage à ciel ouvert, qui consiste en un réseau de fossés avec pentes convenables pour l'écoulement des eaux pluviales.

Pendant les premières années de culture, les récoltes sont misérables. Elles vont en s'améliorant au fur et à mesure du dessalage.

Voici la composition de 11 échantillons de ces polders, avec leur désignation, le numéro de la pièce de terre et la date de la mise en culture.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 1072.

POLDERS

	Du Dain.			Des Champs.			De Barbâtre.			De la Coupelasse		
	N° 2	N° 8	N° 10	N° 1	N° 7	N° 11	N° 4	N° 6	N° 9	N° 3	N° 5	
Eau	1844	1863	1863	1860	1860	1860	1855	1855	1855	1867	1867	
Argile, sable, oxyde de fer, débris de roche, etc	5,55	2,05	5,80	6,40	5,60	0,75	2,25	1,70	1,60	5,95	5,10	
Carbonate de chaux et magnésie.	77,76	77,20	79,99	80,58	79,18	72,35	84,52	81,87	84,53	79,55	79,45	
Matières organiques insolubles. .	8,31	11,36	6,63	4,68	7,90	18,63	9,32	12,09	11,13	5,59	8,59	
Matières organiques et minérales solubles	8,25	9,23	7,45	8,07	7,14	2,14	3,70	4,14	2,45	8,75	6,6	
	0,13	0,15	0,13	0,27	0,18	0,13	0,20	0,20	0,20	0,16	0,18	
Sel marin (qui se trouve dans les sels minéraux solubles fournis par 100 grammes de terre). . .	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,000	100,00	
	0,016	0,008	0,008	0,014	0,006	0,006	0,051	0,067	0,056	0,056	0,018	

On voit combien est petite la quantité de chlorure de sodium que renferment ces terres ; or, en réalité, elle est encore plus petite ; car, d'une part, on a admis que tout le chlore appartient au sel marin, et, d'autre part, on n'a pas tenu compte des graviers et des racines séparées par le tamisage de la terre.

En comparant ces analyses à celles qui ont été exécutées sur les mêmes terres en 1863, par M. Mangon, on constate que le dessalage s'est fait avec une grande rapidité : ainsi le polder du Dain contenait 1,76 de sel, celui de la Coupelasse, 6,5.

Ces terrains, une fois mis en culture, ne renferment pas plus de sel que ceux qui sont à une grande distance de la mer : ainsi l'auteur a trouvé 0^{sr},240 de sel par kilogramme dans une terre des environs de Paris, d'une fertilité ordinaire, qu'on entretient avec du fumier d'étable, c'est-à-dire une quantité plus considérable que dans plusieurs des échantillons des polders de la Vendée.

M. Peligot a recherché aussi quelle est la quantité de potasse que renferment ces polders, tant sous forme de sels solubles, soit à l'état libre, soit dans les détritux organiques, qu'à l'état de roches à base de potasse. A cet effet, il a opéré, pour le dosage des composés solubles, sur les liqueurs réunies provenant du lavage de 50 grammes de chacun des onze échantillons ; ce résidu pesait 0^{sr},460, il renfermait 0,027 de chlorure de potassium, soit 0,049 par kilogramme de terre. Les mêmes terres, préalablement calcinées, en contenaient beaucoup plus, soit par kilogramme 0^{sr},311.

Enfin, pour doser la potasse engagée sous forme de composés insolubles dans les débris de roches qui forment ces alluvions, on a attaqué par le carbonate de baryte ou par le carbonate de soude la terre préalablement calcinée. La quantité de potasse est considérable, elle varie entre 1,8 et 3 pour 100 de terre, ce qui explique la fertilité de ces terres, pour le présent comme pour un avenir plus ou moins éloigné.

L'auteur fait ensuite remarquer que M. Barral a constaté que de vastes terrains conquis sur la mer aux environs de Dunkerque et sur les confins de la Belgique, ne sont devenus fertiles qu'après de longues années, lorsqu'ils ont été suffisamment dessalés ; mais qu'il paraît ne pas en être de même dans le Midi, où la fertilité se maintient en présence d'une quantité de sel marin considérable, car d'après M. P. de Gasparin, les terres labourables de la Camargue sont extrêmement chargées de sel. Il est possible que, sous l'influence d'une température plus élevée, et probablement aussi en

raison de l'existence ou de l'addition de matières fertilisantes plus abondantes, les effets dus à la présence du chlorure de sodium soient neutralisés ou amoindris.

Note sur le salant, par M. E. P. BÉBARD (1).

On donne dans le Midi le nom de salant à une légère croûte saline qui se présente sur des terres improductives recouvertes d'une végétation rare et de nature maritime, sur lesquelles la culture donne des résultats misérables.

Le salant que l'auteur a examiné provenait de la plaine d'Agde (Hérault). Voici sa composition centésimale:

	Surface.	30 centim. de profondeur.
Sulfate de chaux.	0,176	0,051
Chlorure de sodium.	6,163	0,761
Sulfate de magnésie.	0,228	0,129

Le chlorure de sodium semble être la vraie cause de la stérilité; ce corps a la propriété de se condenser à la surface: on trouve en effet dans les régions superficielles du sol, 30 fois plus de chlorure que de sulfate de magnésie, tandis que dans les régions profondes la quantité du premier sel n'est que 9 fois plus grande que celle du second.

Souvent, après les sécheresses, le sol se recouvre de plaques efflorescentes qui apparaissent au milieu de champs très-fertiles, et qui tranchent brusquement au milieu d'une belle culture, par ce qu'elles sont dépourvues de végétation. L'analyse de ces plaques a fourni:

Chlorure de sodium.	0,845
Sulfate de magnésie.	0,300

Le terrain immédiatement adjacent ne contenait que deux dix-millièmes de sel.

Ainsi le sel marin est la cause principale du phénomène connu sous le nom de salant.

Les sels qui produisent le salant étant solubles dans l'eau, il suffirait de drainer les terrains salés pour les rendre aptes à la culture par le seul jeu des eaux pluviales.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 1155.

Note sur le ciment de Portland, par M. Fréd. SCHOTT (1).

Le ciment de Portland, tel qu'il est livré au commerce, se partage par la lévigation en une portion très-ténue et une portion plus grossière. La première prend par lévigation une teinte brunâtre et une consistance floconneuse, semblable à un précipité récemment formé; la seconde ne change pas d'aspect par l'eau. La première devient liante lorsqu'elle séjourne quelques jours sous l'eau, ce qui n'a pas lieu pour la seconde. La première se dissout sans résidu dans l'acide chlorhydrique en excès; la seconde laisse des grains blancs assez abondants. Néanmoins l'analyse n'accuse pas de différence notable entre ces deux portions: la plus grossière renferme un peu plus d'alumine et la plus fine un peu plus d'acide carbonique et d'eau, ce qui se conçoit en raison de la plus grande surface qu'elle présente à l'air.

Voici la composition de ces deux portions :

	Partie ténue.	Partie grossière.
Oxyde ferrique.	4,276	4,352
Alumine.	4,519	6,527
Chaux.	60,075	59,749
Magnésie.	1,376	1,394
Potasse.	1,082	1,447
Soude.	0,307	0,294
Acide sulfurique.	0,797	0,774
Silice.	22,750	22,749
Acide carbonique.	2,831	0,731
Eau.	0,867	
Partie insoluble.	1,347	2,125

Humecté d'acide chlorhydrique faible, le ciment de Portland fait prise rapidement; un échantillon ainsi traité et conservé sous l'eau, devient après neuf jours liasse, compacte et dur. L'acide tartrique se comporte de même. Si l'on humecte d'abord le ciment avec de l'eau de manière à en former une pâte plastique, et qu'on l'arrose ensuite d'acide tartrique, il durcit très-fort; et après six semaines de conservation sous l'eau, il est à peine rayé par l'acier. Avec une solution concentrée de phosphate de soude, le ciment de Portland durcit

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCII, p. 434. — Décembre 1871.

comme d'ordinaire. Traité par une solution concentrée et froide de carbonate de soude, ou de potasse, il durcit presque instantanément. Le silicate de soude a une influence extraordinaire sur son durcissement.

Le carbonate d'ammoniaque exerce également une influence très-puissante et continue sur le durcissement de ce ciment. Les solutions de ce sel en activent la prise et rendent le ciment d'autant plus dur qu'elles sont plus concentrées. Avec une solution concentrée, il y a élévation notable de température.

La question de savoir si un ciment durci peut être réactivé par la calcination a été mainte fois discutée; M. Michaelis a montré que le résultat dépend entièrement de la température à laquelle se fait la calcination. L'expérience suivante est très-instructive. Du ciment travaillé en tablettes de 3 pouces de large sur 6 pouces de long fut partagé en six parties qui furent introduites dans un moufle et retirées successivement, la première au rouge sombre, la dernière au rouge vif. Le premier échantillon, après avoir été moulu et arrosé d'eau, ne fit pas prise; les échantillons moyens, qui avaient subi une température rouge régulière, se comportèrent exactement comme du ciment neuf; le dernier ne fit prise que beaucoup plus lentement, mais finit cependant par prendre la même structure.

Sur la gravure du cuivre, de l'acier, etc., par l'acide chromique, par H. L. ECKMANN (1).

La gravure par l'acide nitrique a le grand inconvénient de dégager des vapeurs nitreuses; outre le désagrément qui en résulte pour l'opérateur, ce dégagement de gaz soulève la couche protectrice dans le voisinage des parties mordues, et il en résulte une attaque du métal sous-jacent, et par suite moins de netteté dans le tirage des épreuves. L'acide chromique ne présente pas cet inconvénient. L'attaque est à la vérité beaucoup plus lente, mais l'opérateur n'est pas incommodé et la gravure présente beaucoup plus de netteté.

L'or et le platine ne sont pas attaqués par l'acide chromique. L'argent se recouvre d'une couche rouge de chromate d'argent, ce qui prouve qu'il est attaqué.

Pour préparer l'acide chromique pour cet usage, on dissout 150 gr. de bichromate de potasse dans 800 gr. d'eau chaude et l'on y ajoute 200 c. c. d'acide sulfurique.

(1) *Polytechnisches Centralblatt*, t. xxv, p. 1613.

Recherches expérimentales sur les huiles siccatives,
par M. SACC (1).

On a versé dans une marmite en fer 2500 gr. d'huile de lin brute avec laquelle on avait broyé 30 gr. de litharge et 30 gr. de minium bien desséchés. On a chauffé le tout sur un feu doux et en agitant sans cesse. L'ébullition ayant été prolongée pendant dix minutes, on laissa refroidir en vase clos, et on pesa après vingt-quatre heures; l'huile n'avait perdu que 60 gr., perte si faible qu'elle permet de regarder l'huile de lin cuite comme une modification isomérique de l'huile crue.

On a concentré cette huile cuite, et on a trouvé qu'elle prend la consistance de la mélasse, lorsqu'elle a perdu 5 pour 100 de son poids, et qu'elle se change en une matière ayant l'apparence du caoutchouc, lorsqu'elle a perdu 12 pour 100.

Au bout de vingt-quatre heures, l'huile simplement cuite était transformée en un beau vernis transparent, celle qui était visqueuse n'était pas résinifiée au bout de quinze jours, et l'huile devenue épaisse est restée comme du caoutchouc.

L'auteur a fait des expériences pour établir quelle est la cause de la résinification; il a confirmé celles de Saussure qui démontrent que c'est une absorption d'oxygène; et il résulte de ses expériences que l'huile de lin, en se résinifiant, absorbe la moitié de son poids d'oxygène.

Sur les dérivés anthracéniques,
par M. C. GRAEBE et C. LIEBERMANN (2).

Ce mémoire est le développement de diverses notes présentées successivement à la Société chimique de Berlin, et dont nous avons rendu compte.

ACIDE ANTHRACÈNE-CARBOXYLIQUE. — Nous n'avons rien à ajouter au résumé que nous avons donné ici (3).

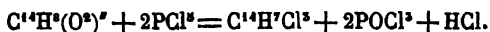
RÉACTIONS DE L'ANTHRAQUINONE. *Action de* PCl_5 . — La réaction est la même pour les quinones de la benzine et de la naphtaline, mais elle présente moins de netteté; il se forme de l'anthracène trichloré, mélangé de produits plus substitués,

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 1274.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLX, p. 121. — Novembre 1871.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 464.

l'oxychlorure de phosphore produit exerçant lui-même une action. Le trichloranthracène se forme d'après l'équation



L'action a été produite à 200°, en présence d'oxychlorure de phosphore comme véhicule. Le produit de la réaction, traité par l'eau, fournit une portion insoluble qui cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes, sublimables sans décomposition, résistant à l'action de la potasse alcoolique et constituant le trichloranthracène.

Transformation de l'anthraquinone en anthrahydroquinone. — L'anthraquinone ne fournit pas l'hydroquinone correspondante par l'action de l'acide sulfureux; à froid, il n'y a pas d'action, et à chaud, il y a formation d'anthracène. Mais cette hydroquinone se forme lorsqu'on fait agir la soude sur un mélange de poussière de zinc et d'anthraquinone (1).

• Pour obtenir cette dernière, on verse la solution alcaline dans un excès d'acide chlorhydrique placé dans un flacon et traversé par un courant d'acide carbonique; le précipité est ensuite lavé dans une atmosphère d'acide carbonique et desséché de même. Sèche, l'anthrahydroquinone est moins altérable qu'à l'état humide.

Acides sulfoconjugués de l'anthraquinone. — Les auteurs, conjointement avec M. Caro, ont obtenu de l'alizarine par l'action de la potasse sur le produit de la combinaison de l'acide sulfurique et de l'anthraquinone (2).

Suivant les circonstances, le produit ainsi obtenu est de l'acide monosulfureux ou de l'acide disulfureux, circonstances qui n'ont pu être nettement précisées. Le premier de ces acides prédomine lorsqu'on emploie 2 à 3 parties d'acide sulfurique, et qu'on chauffe finalement à 270-280°. On verse le produit dans l'eau avant qu'il soit complètement refroidi, et l'on transforme l'acide conjugué en sel de calcium, plutôt qu'en sel de baryum.

Acide anthraquinone-monosulfureux $C^{14}H^7(O^2)SO^2H$. — L'acide libre se sépare par la concentration de sa solution en lamelles jaunes très-solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. La présence des acides minéraux diminue sa solubilité dans l'eau. Ses sels sont assez peu solubles.

Sel de baryum $[C^{14}H^7(O^2)SO^2]Ba + H^2O$. — Cristaux confus

(1) Voy. *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 421.

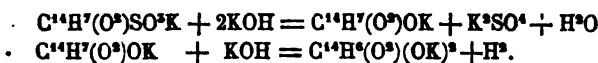
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 555.

jaunes, très-peu solubles dans l'eau froide, encore moins par l'addition de HCl.

Sel de calcium $(C^{14}H^7(O^2)SO^2)Ca$. — Comme le précédent, mais bien plus soluble. Il n'est guère plus soluble à chaud qu'à froid.

Sel de sodium $C^{14}H^7(O^2)SO^2Na$. — Cristaux jaunâtres, solubles avec une coloration jaune-rouge. Très-soluble à chaud, assez peu à froid.

Ce sel, chauffé avec de la potasse ou de la soude, et un peu d'eau, donne une coloration violette due à la formation d'alizarine. Si la quantité d'alcali est plus faible ou si l'on chauffe moins fort, la coloration est rouge, et il se forme de l'oxyanthraquinone qui se sépare par l'addition d'un acide à la solution alcaline. La production de ce composé et celle de l'alizarine ou bioxyanthraquinone sont exprimées par les équations

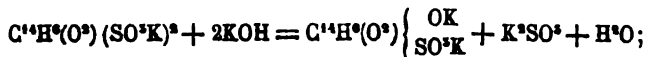


Cependant il ne se dégage pas d'hydrogène; probablement qu'il transforme l'alizarine en hydroalizarine, et que celle-ci se réoxyde à l'air.

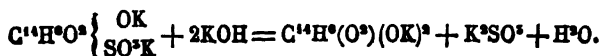
Acide anthraquinone-disulfureux $C^{14}H^6(O^2)(SO^2H)^2$. — Cristaux jaunes plus solubles que l'acide monosulfureux. L'acide sulfurique diminue sa solubilité. Ses sels sont également plus solubles que ceux de l'acide précédent. Leurs solutions sont d'un jaune rougeâtre.

Le sel barytique $C^{14}H^6(O^2)(SO^2)Ba$ est très-peu soluble dans l'eau froide; ses cristaux sont jaunes et indistincts. Il en est de même du sel de plomb.

L'acide anthraquinone-disulfureux donne de l'alizarine par l'action des alcalis fondus; mais ici encore, et plus facilement qu'avec l'acide précédent, il se forme un produit intermédiaire. Il se forme d'abord de l'oxyanthraquinone-sulfite de potassium :



à une température un peu plus élevée, le second groupe SO^2K est remplacé par OK pour donner l'alizarate de potassium :



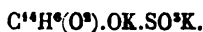
Ces transformations successives se manifestent par des change-

ments de coloration. La couleur rouge devient d'abord d'un bleu foncé, et passe ensuite au violet, lorsque l'alizarine est formée. Si, après la première phase, on reprend le produit par l'eau et qu'on y ajoute un acide, il se dégage de l'acide sulfureux, mais il ne se forme pas de précipité, l'acide oxyanthraquinone-sulfureux étant soluble; après la seconde phase, au contraire, on obtient un précipité qui est l'alizarine.

Formation de l'acide anthraquinone-disulfureux par l'anthracène bibromé ou bichloré (1). — Les auteurs ont déjà annoncé ce fait, et la production des produits intermédiaires ne leur avait pas échappé. M. Perkin (2), qui s'est aussi occupé de ce sujet, a montré qu'il se forme d'abord de l'acide bichlor- ou bibromanthracène-disulfureux. C'est cet acide qui, par une action plus avancée de l'acide sulfurique concentré, se transforme en acide anthraquinone-bisulfureux; le chlore alors se dégage à l'état d'acide chlorhydrique et le brome à l'état de liberté.

Acide oxyanthraquinone-sulfureux $C^{14}H^8(O^2)''OH.SO^2H$. — La formation du sel potassique de cet acide a été indiquée plus haut. Le produit bleu de l'action de la potasse sur l'acide anthraquinone-disulfureux est sursaturé par HCl, puis additionné de chlorure de baryum. Le sel barytique du nouvel acide se précipite; on le purifie par cristallisation dans l'eau.

L'acide libre, séparé du sel de baryum, se dépose par la concentration en cristaux jaunes solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Il forme deux séries de sels, l'hydrogène de l'hydroxyle pouvant aussi être remplacé par un métal. Il donne avec la potasse un sel soluble d'une belle couleur bleue



Cette solution devient d'un jaune-rouge par l'addition de HCl, par suite de la formation du sel acide



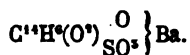
Le sel barytique obtenu, comme on l'a vu plus haut, est le sel acide; il est jaune, assez soluble dans l'eau bouillante :



(1) L'anthracène bichloré cristallise non en lamelles, comme l'avaient d'abord indiqué les auteurs, mais en longues aiguilles jaunes, fusibles à 205°.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. xiv, p. 456.

Sa solution additionnée d'eau de baryte donne le sel bleu insoluble



Oxyanthraquinone $\text{C}^{14}\text{H}^7(\text{O}^2)\text{OH}$. — Cette combinaison, déjà obtenue par MM. Glaser et Caro, comme produit secondaire dans la fabrication de l'alizarine, se produit, comme on l'a vu, dans la première phase de l'action de la potasse sur l'acide anthraquinone-sulfureux. Elle se forme aussi par la fusion de la bromanthraquinone avec la potasse. Elle est toujours mélangée d'alizarine, dont on peut la séparer par transformation en sel de baryum, de plomb ou de calcium. On fait bouillir le produit brut avec les carbonates de ces métaux; l'alizarine forme ainsi des laques insolubles, tandis que l'oxyanthraquinone forme des sels solubles, et peut être précipitée par l'addition d'un acide à la liqueur filtrée. On répète au besoin cette opération et l'on purifie finalement le produit par sublimation ou par cristallisation dans l'alcool.

L'oxyanthraquinone se sublime en lamelles jaunes citron et cristallise en fines aiguilles dans l'alcool ou dans l'éther. Elle est peu soluble dans l'eau bouillante. Ses sels alcalins forment des solutions d'un jaune rougeâtre; ses sels de baryum et de plomb, des solutions jaunes. Elle se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration brune et est de nouveau précipitée par l'eau. Elle ne teint pas le coton mordancé.

Le sel barytique $[\text{C}^{14}\text{H}^7(\text{O}^2)\text{O}]^2\text{Ba} + \text{H}^2\text{O}$ se sépare en aiguilles jaunes de sa solution aqueuse saturée à chaud. Il est insoluble dans l'alcool.

Les auteurs estiment que l'acide anthraflavique décrit par M. Schunck, avec la formule $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^4$, est identique avec l'oxyanthraquinone.

La présence de l'oxyanthraquinone dans l'alizarine artificielle donne souvent à la solution alcaline de cette dernière un ton rouge qui rappelle la couleur de la solution de l'alizarine naturelle. C'est ce qui avait fait penser autrefois aux auteurs que l'alizarine artificielle renferme quelquefois de la purpurine. En réalité, cette dernière ne s'y rencontre pas; pas plus que l'alizarine naturelle ne contient d'oxyanthraquinone, comme s'en sont assurés les auteurs.

Action de la potasse sur l'acide alizarino-sulfureux. — Cette expérience a été tentée dans le but de produire de la purpurine.

Lorsqu'on chauffe l'alizarine avec de l'acide sulfurique fumant, jusqu'à ce que l'eau ne la reprécipite plus, on obtient par l'addition d'eau une solution jaune, d'où les carbonates ou les hydrates de plomb, de calcium ou de baryum séparent des combinaisons insolubles d'un rouge-violet. Cette solution fut additionnée de carbonate de baryte, en quantité suffisante seulement pour précipiter l'acide sulfurique libre. La solution filtrée renfermant l'acide alizarino-sulfureux donne, avec la potasse, une coloration rouge cerise. Lorsqu'on fond cet acide avec de la potasse, on obtient une masse violette qui, reprise par l'eau et saturée d'acide chlorhydrique, donne un précipité ayant tous les caractères de l'alizarine, et dans lequel on n'a pas pu trouver de purpurine.

Sur l'aurine, par MM. R. S. DALE et C. SCHOBLENNER(1).

Pour obtenir l'aurine pure, on ajoute de l'ammoniaque alcoolique à la solution du produit commercial dans l'alcool bouillant. Il se sépare une combinaison cristallisée d'aurine et d'ammoniaque, qu'on lave à l'alcool. Ce corps perd peu à peu son ammoniaque à l'air et laisse de l'aurine pure, qu'on peut isoler plus rapidement par un lavage à l'acide acétique faible.

L'aurine cristallise dans l'acide chlorhydrique concentré en aiguilles rouges, retenant énergiquement de l'acide chlorhydrique, même par une dessiccation à 110°. Par l'évaporation lente de sa solution alcoolique, l'aurine cristallise en aiguilles d'un rouge mat, avec des reflets verts. Elle renferme de l'eau qui ne se dégage qu'à 140-180°, et supporte une température de 200° sans s'altérer. D'après H. Fresenius, elle fondrait à 156°. L'aurine, séchée à 200°, a donné à l'analyse des nombres conduisant à la formule $C^{20}H^{14}O^3$. A 110°, elle retient 5,4 pour 100 d'eau, soit H^2O . M. H. Fresenius a trouvé, pour le corps séché à 100°, une quantité d'eau correspondant à $2\frac{1}{2}H^2O$. Si la formule donnée par l'auteur est exacte, l'aurine (ou acide rosolique) se forme d'après l'équation



MM. Caro et Wanklyn ont obtenu par l'action de l'acide nitreux sur la rosaniline un corps qu'ils regardent comme identique avec l'aurine, et auquel ils assignent la formule $C^{20}H^{14}O^3$. Cette formule

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 971. — 1871, n° 18.

est celle de la *leucaurine*, qui se forme par l'action de la poudre de zinc sur la solution acétique de l'aurine.

Fait-on passer un courant de gaz sulfureux à travers une solution alcoolique d'aurine, il se sépare des cristaux rouge clair qui sont une combinaison, inaltérable à l'air, d'acide sulfureux et d'aurine. L'aurine se combine également aux bisulfites alcalins. Ces combinaisons sont incolores, solubles dans l'eau et surtout dans l'alcool, et cristallisables en longues aiguilles soyeuses et incolores, ou en cristaux aciculaires.

Si l'on chauffe l'aurine à 140° avec de l'ammoniaque alcoolique, on obtient la *coralline rouge*, qui donne sur soie et sur laine un ton plus rouge que la coralline jaune. Cette coralline rouge cristallise très-bien.

Sur l'acide anthraflavique, par M. H. PERKIN (1).

M. Schunck a décrit, sous le nom d'acide anthraflavique, un composé cristallin jaune qui accompagne l'alizarine artificielle, et auquel il assigne la formule $C^{14}H^{10}O^4$. M. Liebermann (2), qui a également étudié ce composé, le considère comme de la monoxyanthraquinone $C^{14}H^8O^3$. L'auteur a purifié ce composé en décomposant son sel barytique par de l'acide chlorhydrique. Le sel barytique fut obtenu en faisant bouillir l'alizarine artificielle avec de l'eau de baryte, précipitant la solution par HCl, lavant l'acide brut à l'alcool, le dissolvant dans de la soude étendue et l'additionnant de chlorure de baryum.

Le sel barytique ainsi obtenu fut purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau; il forme des aiguilles d'un rouge brun ayant pour composition $2(C^{14}H^8BaO^3) + 3H^2O + 10aq$. La dessiccation dans le vide lui enlève les 10aq. A 150°, il se dégage $2H^2O$, tandis que la troisième molécule d'eau n'est même pas chassée à 180°. L'auteur regarde l'acide anthraflavique comme un isomère de l'alizarine.

Sur l'alizarine artificielle, par M. Fréd. REVERDIN (3).

L'auteur a examiné un échantillon d'alizarine artificielle de la fabrique Gessert, à Elberfeld. Ce produit, renfermant 10 pour 100

(1) *Journal of the chemical Society*, t. ix, p. 1109.

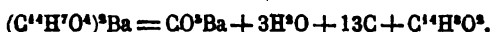
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. xv, p. 315-319.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 978. — 1871, n° 18.

de matière colorante, fournit un liquide épais. Séché, puis distillé, il fournit un sublimé d'alizarine mélangée d'aiguilles jaune-orange et d'aiguilles plus pâles. Ces dernières restent lorsqu'on dissout le sublimé dans la soude; elles sont peu solubles dans l'alcool. Leur quantité a été trop faible pour être analysée, mais l'auteur s'est assuré qu'elles ne constituent pas de l'antraquinone.

Pour retirer la monoxyantraquinone, dont M. Liebermann a constaté la présence constante dans l'alizarine artificielle, il vaut mieux remplacer la baryte par la chaux. Comme l'alizarate de baryte n'est pas complètement insoluble dans l'eau bouillante, la liqueur filtrée donne un précipité floconneux orange foncé qui contient encore de l'alizarine. Ceci n'a pas lieu lorsqu'on traite l'alizarine artificielle par de l'eau de chaux.

L'alizarate de baryte constitue une masse violette, à éclat métallique. Soumis à la distillation, il se décompose en donnant de l'antraquinone :



L'alizarate de chaux se décompose de même.

Les combinaisons calcique et barytique de la *purpurine* ne donnent pas d'antraquinone par la distillation, ce qui devrait avoir lieu si la purpurine était de la trihydroxylantraquinone. L'auteur a cherché vainement à retirer la purpurine de l'alizarine artificielle.

Sur la purification de l'alizarine, par M. G. AUERBACH (1).

On dissout l'alizarine brute dans de la soude pour en séparer les impuretés, telles que l'antraquinone, l'anthracène, etc. On fait passer un courant d'acide carbonique dans la solution alcaline, ce qui y produit un précipité rougeâtre formé de bicarbonate de soude, d'alizarine et d'alizarate de soude; en même temps, les parois du flacon se recouvrent de croûtes d'alizarine. Le précipité, lavé à l'eau, fournit de l'alizarine pure, en flocons oranges, par l'addition d'acide chlorhydrique ou sulfurique.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 979. — 1871, n° 18.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

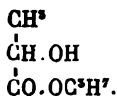
EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 3 FÉVRIER 1872.

Présidence de M. Lauth.

M. Achille MÜNTZ est nommé membre résidant.

M. SILVA fait connaître quelques nouveaux éthers isopropyliques. Le *formiate*, obtenu en chauffant à 120° de l'iodure d'isopropyle avec du formiate de cuivre, bout à 65-67°, sous une pression de 749^{mm}. Le *lactate monoisopropylique* a été préparé en chauffant sous pression, à 170°, de l'acide lactique avec de l'alcool isopropylique. Il est soluble dans l'eau et bout à 166-168°. Pour obtenir le *lactate diisopropylique*, M. Silva a traité le lactate monoisopropylique par du sodium, pour y remplacer l'hydrogène alcoolique de l'hydroxyle contenu dans la molécule



Dans ces conditions, on obtient le lactate monoisopropylique sodé. Celui-ci, traité par de l'iodure isopropylique, ne donne le lactate diisopropylique qu'en petite quantité, par suite de l'action de l'humidité, qui n'a pu être complètement évitée et qui décompose le produit formé. Cet éther est un liquide insoluble dans l'eau et qui bout à une température très-peu supérieure à celle du lactate monoisopropylique.

Le *cyanoate d'isopropyle*, préparé par la méthode des sels d'argent, est un liquide provoquant le larmolement à un haut degré. Il bout à 74°,5. Densité de vapeur = 2,944 (théorie = 2,943).

M. LAUTH présente une note de MM. Scheurer-Kesner et Meunier, sur la chaleur de combustion des lignites et du ligneux.

M. CORNU rend compte à la Société de quelques expériences sur la détermination de la chaleur spécifique de quelques liquides, notamment du mercure, à l'aide d'une méthode imaginée par M. Regnault. Elle consiste dans l'emploi d'un thermomètre de forme spéciale, pour observer la loi de refroidissement du liquide, et la comparer directement à la loi de refroidissement d'un poids égal ou d'un volume égal d'eau. Le thermomètre est disposé de telle sorte que la paroi de son réservoir, repliée sur elle-même, peut contenir le liquide sur lequel on opère. Le principal avantage de cette méthode, avantage qui la recommande à l'attention des chimistes, est de n'exiger pour une détermination très-complète de la chaleur spécifique des substances qu'une quantité excessivement petite, 5 à 6 centimètres cubes, par exemple.

La méthode se prête également à la détermination de la chaleur spécifique des solides.

MM. FRIEDEL et SILVA, après avoir montré que le chlore, en agissant sur le chlorure d'isopropyle, fournit à la fois du chlorure de propylène et du méthylchloracétol, ont étudié l'action du chlorure d'iode sur le chlorure de propylène, le seul des deux chlorures isomériques $C^3H^5Cl^2$ connus, dont la constitution fasse prévoir la transformation en trichlorhydrine; en effet, le méthylchloracétol a une constitution exprimée par la formule $CH^3.CCl^2.CH^3$; celle du chlorure de propylène est $CH^3.CHCl.CH^3Cl$; celle de la trichlorhydrine $CH^3Cl.CHCl.CH^3Cl$. On ne doit donc pas pouvoir passer par une simple substitution du premier de ces corps au troisième. L'expérience a prouvé en effet que le méthylchloracétol chloré au soleil, à l'ombre, ou par le chlorure d'iode, ne fournit qu'un seul trichlorure bouillant à 123° et identique avec celui qui se forme par fixation du chlore sur le propylène chloré.

Le chlorure de propylène, chauffé à 140° en vase clos avec du chlorure d'iode, est attaqué avec dépôt d'iode et dégagement d'acide chlorhydrique. Après la dissolution de l'iode à l'aide de la potasse et du sulfite de sodium, la distillation fractionnée permet d'isoler d'abord une portion de chlorure de propylène inaltéré, puis un trichlorure bouillant vers 138° , un autre trichlorure bouillant entre 150 et 160° , et enfin une petite quantité de produits supérieurs, dont un cristallisable en fines aiguilles. Ces derniers n'ont pas été encore étudiés. Le trichlorure, bouillant entre 150 et 160° , a une composition qui répond à celle de la trichlorhydrine mélangée d'une petite quantité d'un chlorure supérieur dont on ne

réussit pas à le séparer. Sa densité est à très-peu près celle de la trichlorhydrine, dont il a d'ailleurs le point d'ébullition. Traité par l'eau, suivant la méthode de M. Berthelot, il se saponifie et fournit une petite quantité d'un produit sirupeux, insoluble dans l'éther, ayant l'apparence de la glycérine. Ce produit a donné, avec l'iode de phosphore, non pas de l'iode d'allyle, mais une petite quantité d'un iode ayant les caractères de l'iode d'isopropyle, soit que le produit traité n'ait pas été parfaitement sec, soit qu'il renfermât une substance pouvant jouer le même rôle que l'eau dans la préparation de l'iode d'isopropyle.

De nouvelles expériences sont nécessaires pour aller jusqu'à l'iode d'allyle. Néanmoins, il y a déjà dans les faits établis un ensemble de preuves qui ne peut guère laisser de doute sur la production de la trichlorhydrine au moyen du chlorure de propylène, c'est-à-dire de la glycérine à l'aide d'un composé qui peut être préparé en ne partant pas de la glycérine elle-même.

M. Ch. GIRARD communique les résultats négatifs qu'il a obtenus en chauffant à 340° , pendant 15 heures, du chlorure de phényle et du chlorhydrate d'ammoniaque. Il ne s'est produit, à cette température, aucune réaction, et il ne s'est formé ni aniline ni diphénylamine, comme l'annoncent MM. Dusart et Bardy.

M. Girard a chauffé également à 340° , seul et sous pression, du chlorhydrate d'aniline fondu. En reprenant le produit par de l'eau, une portion reste indissoute et est composée de diphénylamine.

M. LAUTH, en présence de faits aussi contradictoires, est d'avis qu'il serait nécessaire que les expériences de MM. Dusart et Bardy fussent répétées devant une commission. M. Girard répond qu'il se propose de présenter les résultats de ses recherches à l'Académie, et de demander la nomination d'une commission.

A l'occasion de la communication de M. Girard, M. JUNGFLAISCH cite une expérience qu'il a faite en chauffant à 220° du chlorure de phényle avec de la potasse alcoolique; jamais cette dernière n'a enlevé de chlore; il serait donc étonnant que le sel ammoniac pût produire une réaction.

M. LAUTH rappelle également un essai qu'il a tenté autrefois pour produire la diphénylamine par la bromobenzine et l'aniline, seules ou en présence du sodium: jamais il ne s'est formé de diphénylamine. Il serait possible que MM. Dusart et Bardy fussent partis d'un phénol impur.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur les bases ammoniacales du platine, par M. P. F. OLÈVE.
(3^e Partie.)



1. Le *chlorure* RCl^4 a été obtenu par Gerhardt, qui l'a préparé par l'action du chlore sur le chlorure de platosamine. Ce chlorure cristallise en petits cristaux brillants bien formés, de couleur jaune d'or. Ils ont la forme d'un octaèdre à base carrée, à sommets souvent tronqués. Il est très-peu soluble et exige environ 700 parties d'eau à 0° et 33 à 34° d'eau bouillante pour se dissoudre. Il est anhydre et peut être chauffé à 200° sans être détruit :

	Trouvé.	Calculé.
Platine	52.58	52.95
Chlore	38.06	37.96.

Le chlorure n'est pas attaqué par l'acide azotique, ni par l'acide sulfurique. L'hydrate de potassium le dissout sans dégagement d'ammoniaque, et la solution donne avec l'acide chlorhydrique une poudre jaune sale.

L'ammoniaque le dissout à chaud avec une couleur jaune pâle, et la solution dépose par l'addition d'alcool un précipité volumineux blanchâtre, qui est assez soluble dans l'eau pure. Ce précipité ne donne pas avec l'acide chlorhydrique le chlorure de platinediamine.

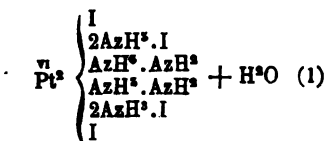
2. Le *bromure* RBr^4 a été obtenu par l'action du brome sur le bromure de platosamine. Poudre pesante, formée de petits cristaux bien développés, de la forme du sel précédent. Sa couleur est rouge-orangé :

	Trouvé.	Calculé.
Platine	36.51	35.85
Brome	57.46	57.98.

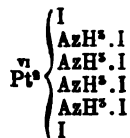
3. *Iodure*, RI^4 . Poudre noire non cristalline, qu'on obtient par digestion d'iodure de platosamine avec de l'iode dissous dans l'alcool :

	Trouvé.	Calculé.
Platine	26.65	26.74
Iode	68.34	68.66.

L'iodure donne avec l'ammoniaque une poudre brune cristalline ayant pour composition :



L'iodure donne par l'ébullition avec une solution d'hydrate de potassium, une poudre jaune, de composition variable. Ce produit donne avec l'acide iodhydrique une poudre amorphe de couleur noire, ayant pour composition :



C'est l'iodure de diplatinamine.

	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	32.69	32.29
Iode.....	61.64	62.12.

Si l'on fait bouillir cet iodure de diplatinamine avec une solution de potasse, on obtient une poudre jaune, qui se colore en noir par l'acide iodhydrique. J'ai trouvé dans ce produit noir 36,02 p. 100 de platine et 57,70 d'iode, chiffres qui s'accordent avec la formule :



qui exige 36,03 p. 100 de platine et 57,79 d'iode.

J'ai obtenu par l'ébullition de cet iodure avec de l'acide iodhydrique très-concentré, un produit contenant seulement 30,7 p. 100 de platine.

Si la composition trouvée pour l'iodure noir n'est pas fortuite, on peut conclure de cette action que le radical très-condensé, tétraplatinamine, qu'il renferme est détruit par l'acide iodhydrique concentré.

L'iodure supposé de tétraplatinamine fut bouilli avec une solution de potasse caustique, et la poudre jaune ainsi obtenue fut traitée par de l'acide iodhydrique. Le produit analysé a fourni

(1) Voyez *Bulletin de la Société chimique*, t. xv, p. 168. Avril 1871.

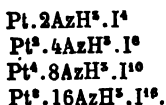
38,44 p. 100 de platine et 54,60 d'iode, chiffres qui s'accordent avec la formule de l'iodure d'octo-platinamine :



Cette formule exige 38,24 p. 100 de platine, et 55,19 d'iode.

Néanmoins, considérant que l'acide iodhydrique détruit ces iodures, je me demande si les résultats obtenus ne sont pas accidentels. Aucun de ces iodures ne cristallise, et je n'ai pas encore essayé de préparer des sels correspondants, contenant d'autres radicaux que l'iode. Je ne regarde donc pas, quant à présent, l'existence des bases de tétra- et d'octo-platinamine comme établie, mais j'ai tenu à publier ces résultats qui semblent indiquer que les atomes du platine possèdent la propriété, très-rare en chimie inorganique, de s'unir les uns aux autres.

Si les formules des iodures condensés sont exactes, ces corps forment une série homologue de l'expression $\text{Pt}^{\text{x}}(\text{AzH}^{\text{v}})^{\text{3n}}\text{I}^{\text{v}+2}$:



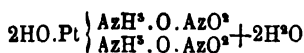
Ces dérivés de l'iodure de platinamine méritent un examen plus approfondi.

4. L'azotate $\text{R}(\text{AzO}^{\text{3}})^{\text{4}}$ a été obtenu par l'action de l'acide azotique sur l'azotate basique (n° 5). Il forme des prismes incolores bien définis.

	Trouv.	Calcul.
Platine.....	40.95	41.24
Azote	17.11	17.50
Hydrogène..	1.57	1.25
Oxygène....	40.37	40.01.

L'azotate est soluble sans décomposition dans l'eau bouillante. La solution donne avec le chlorure de potassium ou avec l'acide chlorhydrique le chlorure de platinamine, mais la décomposition n'est pas complète, une grande partie de l'azotate restant inaltérée.

5. L'azotate basique



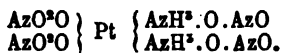
a déjà été décrit. Poudre blanche jaunâtre, composée de cristaux

microscopiques ayant la forme d'écaillés rhombiques ou hexagonales :

	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	46.96	46.46
Azote.....	13.15	13.15
Hydrogène ..	3.15	2.82
Oxygène	36.74	37.67.

L'azotate basique se dissout sans difficulté dans l'eau chaude, et la solution donne avec l'acide chlorhydrique des cristaux jaunes de chlorure de platinamine.

6. Azotate nitré :

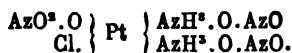


J'ai obtenu ce sel remarquable par l'action de l'acide azotique bouillant sur l'azotite de platinamine. Il se dégage des vapeurs rouges et la solution, évaporée en consistance sirupeuse, donne des tables incolores assez volumineuses, ayant pour composition :

	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	44.05	44.18
Azote.....	18.43	18.76
Hydrogène ..	1.46	1.34
Oxygène	36.06	35.72.

La solution de ce sel donne, avec l'iodure de potassium, un précipité noir d'iodure de platinamine.

7. Azotate nitré et chloré :



Lorsque la solution concentrée du sel précédent est mélangée à froid avec de l'acide chlorhydrique, on obtient de petites écaillés rhombiques, assez solubles dans l'eau :

	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	47.42	46.97
Chlore	8.63	8.42.

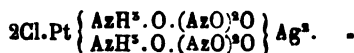
8. Azotite bichloré :



Il a été préparé par l'addition d'acide chlorhydrique à une solution bouillante du sel n° 6. L'azotite bichloré se sépare bientôt sous la forme d'écaillés brillantes et bien définies. La solution de ce sel n'est pas précipitée par les sels d'argent.

	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	49.58	50.12
Chlore	16.16	17.96.

9. Azotite bichloré et azotite d'argent :



Ce sel, contenant dans la même molécule du chlore et de l'argent, a été obtenu en dissolvant dans l'eau bouillante des poids équivalents du sel précédent (n° 8) et d'azotite d'argent. Il ne se sépare pas trace de chlorure d'argent, et on obtient par le refroidissement de petits cristaux bien définis ayant la forme de tables rhombiques. Le sel double est assez soluble dans l'eau bouillante, et noircit à la lumière. Il ne contient pas d'eau de cristallisation :

	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	28.32	28.15
Chlore.....	10.00	10.09
Argent.....	29.91	30.73.

Le chlorure de baryum donne avec ce sel du chlorure d'argent et la solution laisse déposer des cristaux du sel n° 8. Ainsi, je n'ai pas réussi à obtenir un azotite double de baryum.

10. Azotite trichloré :



Une solution du sel n° 6 mélangée avec une solution de chloroplatinite de potassium, laisse déposer après quelque temps de petits cristaux brillants jaunes, d'un sel ayant la composition :

	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	51.38	51.26
Chlore.....	27.76	27.56
Azote.....	10.52	10.88.

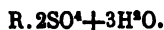
11. Azotite bromé :



On l'obtient facilement par l'addition de brome à l'azotite de platine. Poudre jaune, très-peu soluble et composée de cristaux microscopiques ayant la forme de tables rhombiques :

	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	41.00	40.89
Brome.....	33.09	33.06
Azote.....	12.10	11.57.

12. Sulfate :

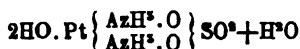


Il a été obtenu par double décomposition entre le chlorure correspon-

dant et le sulfate d'argent. On ajoute une petite quantité d'acide sulfurique, et on évapore. On obtient ainsi une masse jaune blanchâtre, qui se dissout aisément dans l'eau, mais qui se décompose en même temps, en produisant le sulfate basique (13) :

	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	41.23	41 41
Soufre.....	13.80	13.39.

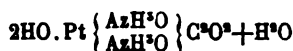
13. Le sulfate basique



a été préparé par la décomposition du chlorure (n° 1) par le sulfate d'argent. La solution dépose après évaporation des croûtes jaunâtres très-peu solubles :

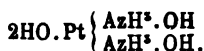
	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	51.65	52.09
Soufre.....	8.65	8.42.

14. L'oxalate



a été décrit par Gerhardt :

15. Hydrate :



Je n'ai pas examiné ce composé, décrit en premier lieu par Gerhardt.



1. Le chlorure RCl^{H} , isomérique avec le chlorure de platina-mine, s'obtient facilement par l'action du chlore sur le chlorure de platosémidiamine. Il cristallise en cristaux microscopiques bien définis, de couleur jaune. Ils ont la forme de tables rhombiques hexagonales, entièrement différentes de la forme du chlorure isomérique de platinamine. Ce chlorure se dissout dans 300 parties d'eau à 0° et dans 65 parties d'eau bouillante. Il est anhydre. Chauffé à 160° il prend une couleur olivâtre :

	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	52.39	52.95
Chlore.....	37.62	37.96
Azote.....	7.96	7.49.

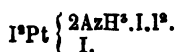
Le chlorure n'est pas décomposé par l'acide sulfurique concentré.

La potasse le dissout sans dégagement d'ammoniaque. L'acide sulfureux le réduit et donne le sulfite chloré de platosémidiamine.

2. Le bromure RBr^4 préparé par l'action du brome sur le bromure de platosémidiamine, ressemble au chlorure par la forme des cristaux, mais il est rouge foncé.

	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	35.80	35.85
Brome.....	57.98	57.98.

3. Polyiodure :



L'iodure de platosémidiamine donne avec la solution alcoolique d'iode une poudre presque noire, composée de cristaux brillants octaédriques bien définis. Sous le microscope, ils sont transparents avec une couleur pourpre foncé. L'eau les dissout avec une couleur pourpre.

	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	19.77	19.91
Iode.....	75.28	76.67
Azote.....	2.90	2.81.

4. Azotate :



On a obtenu un composé ayant probablement cette formule, par l'ébullition du chlorure avec l'azotate d'argent. On évapore au bain-marie la solution séparée du chlorure d'argent, on redissout dans l'eau la masse desséchée et l'on ajoute de l'alcool à la liqueur filtrée. Il se produit un précipité amorphe, qui a été dissous dans l'eau; la solution a été évaporée le résidu séché à 100° .

	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	55.81	57.38
Azote.....	12.98	12.96.

Cet azotate basique est complètement amorphe, il a une couleur jaune. Je n'ai pas réussi à obtenir un azotate neutre.

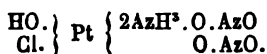
5. Azotite chloré :



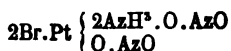
Il a été décrit par M. Blomstrand. On l'obtient facilement par le chlore et l'azotate de platosémidiamine. L'azotite chloré cristallise en longues aiguilles, très-fragiles, de couleur jaune pâle. Séché à 100° il renferme :

	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	49.46	50.12
Chlore.....	18.12	17.96.

Un des deux atomes de chlore contenus dans ce sel est précipité par l'ébullition avec des sels d'argent. L'azotite d'argent en excès, bouilli avec l'azotate chloré, donne un azotate basique monochloré :



6. *L'azotite bromé*

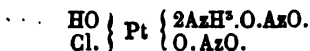


a aussi été obtenu par M. Blomstrand. Il cristallise bien en aiguilles d'un orangé foncé, atteignant souvent une longueur de plusieurs millimètres.

	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	41.03	40.89
Brome.....	33.38	33.06.

L'azotate bromé, bouilli avec le sulfate d'argent, perd seulement la moitié de son brome.

7. *Azotite monochloré basique*



On obtient ce composé par l'ébullition du sel n° 5, avec l'azotate d'argent. La solution filtrée dépose de longues aiguilles d'un jaune pâle.

	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	52.40	52.58
Chlore.....	9.44	7.42.

8. *Sulfate:*



J'ai essayé de préparer un sulfate de platosémidiamine par double décomposition avec le sulfate d'argent; on obtient un précipité de chlorure d'argent, et la solution dépose après concentration une masse plastique et visqueuse de couleur jaune.

	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	55.40	54.69
Soufre.....	8.19	8.84.

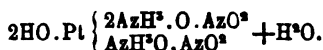


1. Le *chlorure* RCl^4 a été obtenu par l'action de l'eau régale sur le chlorure de platomonodiamine. Ce chlorure cristallise en écaïl-

les minces hexagonales ou rhombiques. Il contient probablement de l'eau de cristallisation, qu'il perd à 100°.

	Trouvé (séché à 100°).	Calculé.
Platine.....	50.21	50.64
Chlore.....	35.43	36.30
Azote.....	10.95	10.75.

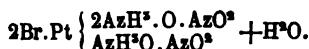
2. Azotate :



Lorsqu'on fait bouillir les solutions d'azotate d'argent et du sel n° 3, la solution concentrée laisse déposer des cristaux blancs microscopiques.

	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	46.87	46.57
Azote	15.81	16.47.

3. Azotate bromé:

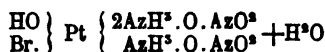


Quand on ajoute du brome à la solution de l'azotate de platimodiamine, on obtient après évaporation des croûtes jaunes, qui sont aisément solubles dans l'eau.

	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	36.16	35.92
Brome	28.68	29.04.

L'azotate bromé perd ses deux atomes de brome par l'ébullition avec les sels d'argent.

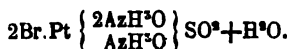
4. L'azotate basique monobromé



a été préparé par double décomposition entre le sel bibromé n° 3 et l'azotate d'argent, ce dernier en quantité suffisante pour précipiter seulement la moitié du brome de l'azotate bibromé. Le sel forme des cristaux jaunes mal définis, dont la solution n'est pas précipitée à froid par l'azotate d'argent, mais parfaitement à l'ébullition.

	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	40.18	40.56
Brome	16.07	16.40.

5. Sulfate bromé :

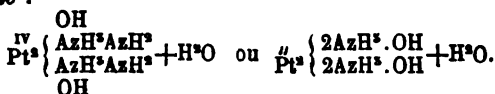


Je l'ai obtenu par l'addition de brome à la solution du sulfate de platomonodiamine. Il forme des croûtes d'une belle couleur jaune.

	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	37.60	37.84
Brome.....	30.65	30.60
Soufre.....	6.39	6.12.

D. DIPLATOSÉMIAMIAMINE $\text{Pt}^2 \left\{ \begin{array}{l} 2\text{AzH}^3 \\ 2\text{AzH}^3. \end{array} \right.$

1. **Hydrate :**



Lorsqu'on fait bouillir le chlorure de platosémidiamine avec de l'hydrate de sodium, on obtient une poudre d'un blanc sale qui, examinée au microscope, présente la forme cristalline du chlorure de platosémidiamine. Ce sont donc des cristaux pseudomorphes. Il ne se dégage pas d'ammoniaque pendant l'opération; la poudre, lavée sur un filtre et séchée, forme une masse grisâtre qui n'est pas soluble dans l'eau; chauffée, elle détone avec violence. Cette poudre donne, avec les acides nitrique, chlorhydrique et sulfurique, des combinaisons noires insolubles.

Ce produit a donné à l'analyse 76,11 p. 100 de platine, 1,43 de chlore et 10,20 d'azote.

Cette quantité insignifiante de chlore est évidemment due à du chlorure de platosémidiamine non attaqué.

Les réactions de ce corps m'ont conduit à le regarder comme l'hydrate d'une base condensée nouvelle, pour laquelle je propose la première des formules ci-dessus, qui exige 77,07 de platine et 10,90 p. 100 d'azote.

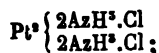
Cette formule peut sembler un peu singulière, mais elle n'est pas sans analogies. On connaissait déjà des combinaisons de diplatino-diamine (1) qui contiennent aussi la molécule AzH^3AzH^2 , et parmi les combinaisons ammoniacales du mercure, il en est plusieurs dans lesquelles il faut admettre le radical



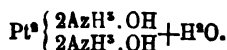
par exemple le précipité blanc :



M. Blomstrand (1) admet comme plus vraisemblable que le chlorure qui correspond à l'hydrate possède la formule

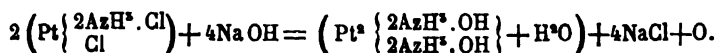


et en conséquence l'hydrate lui-même serait :



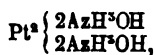
La différence entre les deux formules de l'hydrate est si faible, qu'il n'est guère possible de l'apprécier par l'analyse; mais les raisons qui m'empêchent d'admettre la formule de M. Blomstrand sont les suivantes :

1° Si la formule de M. Blomstrand est juste, la réaction du chlorure du platosémidiamine et de l'hydrate de sodium doit être la suivante :

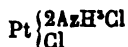


L'oxygène doit être mis en liberté ou produire une action oxydante, ce que je n'ai pas observé.

2° L'acide chlorhydrique donne, par une action prolongée sur l'hydrate, le chlorure de platosémidiamine. Si la formule était



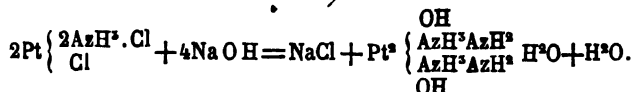
la formation du chlorure de platosémidiamine



par l'action de l'acide chlorhydrique devrait avoir lieu avec dégagement d'hydrogène, ou être accompagnée d'une réduction.

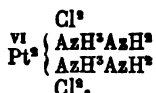
3° L'hydrate, bouilli avec de l'eau régale, forme un chlorure contenant quatre atomes de chlore pour deux atomes de platine. D'après la formule de M. Blomstrand, on devrait s'attendre à ce qu'il se forme un chlorure ayant six atomes de chlore.

La formule que j'ai donnée plus haut rend bien compréhensible le mode de formation de ce corps singulier :



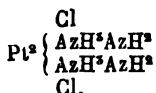
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 639. — 1871, n° 12.

Par l'action de l'eau régale sur l'hydrate, il se forme le chlorure



Cet hydrate donne avec les acides des sels insolubles noirs, dont j'ai analysé les suivants :

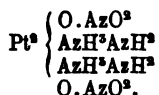
1. *Chlorure* :



Lorsqu'on fait digérer l'hydrate avec de l'acide chlorhydrique, on obtient une poudre jaune grisâtre qui, bouillie avec une grande quantité d'eau, laisse une poudre noire et amorphe, insoluble, tandis que l'eau contient en solution du chlorure de platosémidiamine. Ce corps noir contient :

	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	73.69	74.30
Chlore	14.29	13.31.

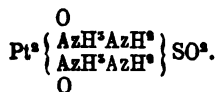
2. *Azotate* :



L'hydrate traité par de l'acide azotique produit une poudre noire, amorphe et insoluble, qui détone avec violence lorsqu'on la chauffe.

	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	68.93	67.35
Azote	13.22	14.43.

3. *Sulfate* :

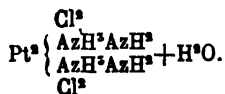


Poudre noire, obtenue par l'action de l'acide sulfurique dilué sur l'hydrate.

	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	69.95-70.77	70.75
Soufre	5.63- 5.55	5.78.



On ne connaît que le dérivé suivant de ce radical :



Ce chlorure se produit par l'action de l'eau régale sur l'hydrate diplatosémidiamine décrit ci-dessus.

Le produit jaune qu'on obtient par cette réaction est bouilli avec une grande quantité d'eau, qui laisse une poudre jaune amorphe contenant :

	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	63.96	63.67
Chlore.....	22.84	22.82.

Note sur le dosage du zinc par voie volumétrique,
par M. A. HENNINGER.

Le dosage du zinc le plus usité en industrie est celui de Schaffner. Cette méthode consiste à déterminer la quantité de sulfure de sodium nécessaire pour précipiter à l'état de sulfure la totalité du zinc contenu dans la liqueur. Pour saisir le moment où tout le zinc est précipité, différents procédés ont été proposés, qui se basent tous sur les changements de couleur que le sulfure de sodium fait éprouver à certains sels métalliques. On se sert ordinairement de papier imprégné d'oxyde de fer, de carbonate de plomb, de sels de nickel ou de cobalt.

Ayant eu à faire un grand nombre de dosages de zinc, j'ai essayé ces différents papiers, mais sans obtenir des résultats satisfaisants. L'oxyde de fer n'est pas assez sensible, et les autres ne permettent pas un dosage rapide.

A la fin, j'ai employé un procédé dont on s'était déjà servi au laboratoire de l'usine où je travaillais, mais dont je n'ai trouvé nulle part la description. Comme il m'a donné de très-bons résultats, je crois utile de le décrire brièvement.

J'ai employé un papier qui sert quelquefois à la fabrication des cartes de visite, et qu'on trouve dans le commerce : c'est un carton assez mince, couvert d'une couche de carbonate de plomb et passé ensuite à la calandre. Il est essentiel que ce papier soit bien brillant, et que le carbonate de plomb soit bien fixé.

Voici comment on fait la titration : On verse la solution ammo-

niacale de zinc dans un vase cylindrique (1), on étend d'eau de manière à former 500 cent. cubes de liquide, et l'on ajoute ensuite la solution de sulfure de sodium par centimètres cubes. Pour juger de la marche de la titration, on prend un tube en verre, long de 20 à 25 centimètres, d'un diamètre extérieur d'environ 6 à 7 millim., et effilé très-légèrement par un bout (2), et on s'en sert pour agiter le liquide. Alors on le plonge jusqu'au fond, on ferme l'extrémité supérieure avec le doigt, et on le retire. Dans la main gauche on tient une bande de papier plombique dans une position inclinée sur le vase, on pose le tube dessus, de manière à fermer l'extrémité inférieure, toutefois sans trop appuyer. On ouvre ensuite le doigt, on incline un peu le tube, et on laisse écouler lentement le liquide par l'ouverture qui s'est formée entre le bord du tube et le papier.

Aussi longtemps qu'il y a encore du zinc en dissolution, le papier reste blanc; mais dès que le sulfure de sodium se trouve en petit excès, on voit apparaître sur le papier une figure particulière, composée d'un rond brun clair intérieur, entourée d'un petit cercle blanc, et plus loin d'une zone moins foncée. D'après l'intensité de cette figure, et surtout du rond intérieur, on juge de la marche de la titration, et on ajoute à la fin le sulfure de sodium par dixièmes de centimètre cube, de manière à arriver au ton correspondant à un excès d'un centimètre cube de la solution de sulfure de sodium. Ce ton atteint, on n'a plus qu'à retrancher un centimètre cube du nombre de centimètres cubes employés, pour avoir la quantité de sulfure de sodium équivalente au zinc contenu dans la liqueur.

On détermine le titre de la solution de sulfure de sodium au moyen d'une solution acide de zinc renfermant 8 grammes par litre; on en prend 25 cc. = 0,2 grammes de zinc, et l'on sursature par l'ammoniaque.

La solution de sulfure de sodium contient par litre 30 à 35 grammes de sulfure de sodium cristallisé du commerce; 25 à 30 cent. cubes de cette solution correspondent à 0^{re},2 de zinc.

Pour que ce procédé donne des résultats précis, il faut que tous

(1) On emploie avantageusement les verres, qui servent pour les piles électriques et qui renferment de 1 à 1,2 litres. On les choisit d'un diamètre sensiblement égal et on les munit d'un trait à l'endroit où ils contiennent 50 cc.

(2) Il est nécessaire que le bout effilé de ce tube soit parfaitement droit; on y arrive facilement en le rodant d'abord et en le bordant ensuite légèrement à la lampe.

les dosages soient faits dans des conditions identiques. Ainsi j'ai toujours opéré sur 0^{gr},5 de minerai que j'ai dissous dans 15 cc. d'eau régale. La solution étendue d'eau a été additionnée de quelques gouttes de brome, et précipitée par 30 cc. d'ammoniaque et 5 cc. d'une dissolution saturée de carbonate d'ammoniaque. Dans ces conditions, le manganèse est précipité de la dissolution, si elle n'en contient pas une trop grande proportion. On filtre à chaud et on lave avec de l'eau ammoniacale tiède.

Lorsqu'on opère sur une blende, l'oxyde de fer, étant précipité en présence d'un très-grand excès d'acide, n'entraîne que très-peu de zinc, et en industrie on pourra négliger cette petite quantité.

Mais lorsqu'on analyse une calamine, la silice, même rendue insoluble, peut entraîner 1 à 2 p. 100 de zinc, et, dans ce cas, il faudra traiter sur le filtre le mélange de silice et d'oxyde de fer par l'acide chlorhydrique, et précipiter la solution filtrée de nouveau par l'ammoniaque.

Avec un peu d'exercice, on arrive facilement à déterminer la quantité de sulfure de sodium à 0,2 cc. près, ce qui correspond environ à 0,3 p. 100 de zinc, et cela en faisant une vingtaine de dosages en deux jours. Aucune autre méthode ne permet d'obtenir, dans un temps aussi court, des résultats de cette précision; aussi ce procédé rend-il de grands services dans l'industrie du zinc.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE MINÉRALE.

Décomposition du sulfobromure de phosphore par l'eau et l'alcool, par M. A. MICHAELIS (1).

L'auteur a observé déjà que le sulfobromure de phosphore est décomposé par l'eau en soufre libre, HBr , $\text{H}^{\text{v}}\text{S}$, et acide phospho-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 4. — 1872, n° 1.

reux ; avec l'alcool, au contraire, on obtient, par substitution de l'oxéthyle au brome, le sulfo phosphate triéthylque $\text{PS}(\text{OC}^2\text{H}^5)^3$, décrit par M. Carius.

Lorsqu'on met en liberté de son sel de sodium $\text{PS}(\text{ONa})^3$, l'acide sulfoxyphosphorique, il se décompose, d'après M. Wurtz, en H^2S et acide phosphorique ; suivant l'auteur, il se sépare en même temps du soufre, et il se forme de l'acide phosphoreux.

C'est à cette décomposition de l'acide sulfoxyphosphorique que l'auteur attribue la décomposition du sulfobromure de phosphore PSBr^3 par l'eau, celle-ci agissant d'abord par substitution sur les 3 atomes de brome ; avec le sulfochlorure, au contraire, c'est le soufre qui est d'abord remplacé, et l'on n'obtient que de l'hydrogène sulfuré et de l'acide phosphorique.

**Sur le sulfochlorobromure de phosphore,
par M. A. MICHAELIS (1).**

Ce corps a été préparé par l'action du brome sur le composé $\text{PCl}^2(\text{SC}^2\text{H}^5)$, obtenu en laissant tomber goutte à goutte 100 gr. de mercaptan dans 240 gr. de trichlorure de phosphore ; il se forme en même temps l'éther neutre $\text{P}(\text{SC}^2\text{H}^5)^3$, qu'on sépare par distillation fractionnée.

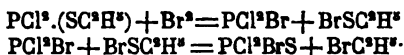
Le *chlorure éthylsulfophosphoreux* $\text{PCl}^2(\text{SC}^2\text{H}^5)$ est un liquide incolore, bouillant à $172-175^\circ$, d'une odeur piquante rappelant celle du mercaptan. Densité à $12^\circ = 1,30$. L'eau le décompose en acide chlorhydrique, acide phosphoreux et mercaptan.

L'*éther neutre* $\text{P}(\text{SC}^2\text{H}^5)^3$, formé en même temps, est un liquide d'une odeur désagréable, bouillant entre 240 et 280° , en se décomposant. Densité à $12^\circ = 1,24$. L'eau le décompose en acide phosphoreux et mercaptan.

Lorsqu'on laisse tomber du brome dans l'éther $\text{PCl}^2(\text{SC}^2\text{H}^5)$, chaque goutte disparaît avec élévation de température. Le produit de la réaction distille entre 150 et 180° . On n'a pu en retirer de produit bouillant à une température constante, et la quantité de soufre trouvée dans le liquide distillant de 150 à 180° était trop faible. Ce liquide fut agité avec de l'eau, aussi longtemps que celle-ci produisit une réaction ; le liquide restant, séparé de l'eau et séché sur du chlorure de calcium, donna à l'analyse les nombres exigés pour le sulfochlorobromure PSCl^2Br . C'est un liquide jaunâtre,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 6. — 1872, n° 1.

d'une odeur piquante et aromatique, commençant à bouillir à 150°, mais ne distillant pas sans décomposition. L'auteur pense qu'il se produit en deux phases, représentées par les équations :

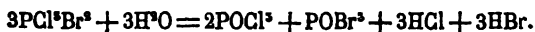


Le sulfochlorobromure de phosphore résiste à l'action de l'eau, et on peut le distiller dans un courant de vapeur d'eau. En le chauffant à 150°, en tubes scellés, avec de l'eau, il se décompose en soufre, hydrogène sulfuré, acides phosphorique, phosphoreux, chlorhydrique et bromhydrique.

Le trisulfure de phosphore se combine au brome pour donner le sulfobromure $\text{P}^2\text{S}^2\text{Br}^4$, ou bromure pyrosulfophosphorique, $\text{P}^2\text{SBr}^2\text{-S}^2\text{-P}^2\text{SBr}^2$; l'alcool agit sur ce composé en donnant l'éther $\text{P}^2\text{S}^2(\text{OC}^2\text{H}^5)^4$. L'auteur reviendra sur l'étude de ces corps.

Sur le chlorobromure de phosphore, par M. A. MICHAELIS (1).

Le brome s'unit au trichlorure de phosphore avec élévation de température, et le produit, d'après M. Wichelhaus, cristallise dans un mélange réfrigérant, pour former de nouveau deux couches liquides à la température ordinaire; il se dissocie donc par la liquéfaction, comme le perchlorure de phosphore par la distillation. D'après l'auteur, ce composé est beaucoup plus stable. Si l'on expose au froid de l'hiver, pendant huit jours, le mélange de brome et de PCl^3 , le mélange finit par cristalliser, et lorsqu'on le ramène ensuite à la température ordinaire, il ne se scinde plus; cette séparation s'effectue à 35°; mais la combinaison a de nouveau lieu au-dessous de cette température. C'est un produit d'un jaune rouge, ressemblant au perbromure de phosphore. L'eau le décompose d'après l'équation



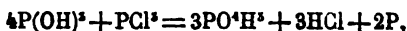
Décomposition du trichlorure de phosphore par l'eau,
par M. A. GEUTHER (2).

M. Kraut a avancé que le trichlorure de phosphore pur est décomposé par l'eau bouillante avec incandescence et mise en liberté de phosphore amorphe. D'après l'auteur, ce phénomène est dû à l'ac-

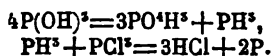
1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 9. — 1872, n° 1.

2) *Journal für praktische Chemie*, nouv. série, t. iv, p. 440. — 1871, n° 20

tion de l'air sur l'acide phosphoreux formé au contact de la vapeur d'eau et du trichlorure de phosphore; mais la quantité de phosphore mise en liberté est très-faible. Si ce dernier est versé dans une fiole renfermant de l'eau en ébullition depuis assez longtemps pour que tout l'air soit expulsé, ce phénomène ne se reproduit pas. Le phénomène d'incandescence est au contraire très-prononcé si l'on opère dans un vase à précipité dans lequel l'air se mêle librement à la vapeur d'eau, mais il ne se dépose pas de phosphore. L'auteur a également répété l'expérience de M. Kraut consistant à faire agir le trichlorure de phosphore sur l'acide phosphoreux; il se dépose en effet du phosphore lorsqu'on opère au bain-marie, et la quantité de ce corps augmente si l'on opère au bain de sable. L'équation donnée par M. Kraut pour cette décomposition :



est exacte et peut se partager en deux :



Le trichlorure de phosphore provoque donc la décomposition de l'acide phosphoreux qui, seul, ne se décompose qu'à 250°.

Sur la quantité d'hydrogène contenue dans l'hydrure de palladium, par M. LISENKO (1).

Des lames minces de palladium (densité = 12,104) furent chargées d'hydrogène, à l'aide d'un courant de 2 à 4 éléments Bunsen, jusqu'à ce qu'on vit des bulles se détacher de leur surface. Ce palladium chargé d'hydrogène fut traité par une solution bouillante de sulfate ferrique pendant 1 heure et demie; puis on titra par le permanganate la quantité de sel ferreux produite. La quantité d'hydrogène trouvée ainsi fut dans trois expériences : 0,632 — 0,629 — 0,634 p. 100, c'est-à-dire que le palladium avait absorbé 854,4, 848,16 et 856,3 fois son volume d'hydrogène. Ces nombres sont un peu plus faibles que ceux de Graham, 867,13 et 982,14. Cette différence tient-elle à l'épaisseur des lames de palladium employées ou à son impureté, ou bien à ce que le sulfate ferrique n'enlève pas tout l'hydrogène, c'est ce que l'auteur laisse indécis.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 29. — 1872, n° 1.

Sur la passivité du cadmium, par M. SCHÖNN (1).

Le cadmium est attaqué même par l'acide nitrique d'une densité de 1,47; mais lorsqu'on l'entoure de platine, l'acide de cette concentration est sans action sur lui. En étendant l'acide, on arrive à un point où le cadmium le décompose de nouveau, malgré la présence du platine.

Sur la préparation et les propriétés d'un sulfure de sélénium, par M. A. DITTE (2).

Si l'on fait passer de l'acide sulfhydrique dans une solution très-étendue d'acide sélénieux maintenue entre 0° et 5°, il se forme un précipité jaune citron. Ce précipité, bien lavé et séché dans le vide, abandonné à lui-même en présence d'une quantité de sulfure de carbone suffisante pour le mouiller, se transforme peu à peu en paillettes cristallines, tandis que du soufre se dissout dans le sulfure. On les lave avec de la benzine pure pour enlever le reste du soufre, puis à l'alcool, et enfin on les dessèche dans le vide.

Ce corps a pour formule SeS . Sa densité à 0° est 3,056, et sa chaleur spécifique 0,1274. Il fond quand on le chauffe, puis il se décompose. Il est insoluble dans l'eau et dans l'éther; il se dissout dans le sulfure de carbone; mais quand on évapore doucement cette solution, on obtient d'abord du soufre à peu près pur, puis des cristaux qui s'enrichissent de plus en plus en sélénium, et enfin du sélénium à peu près pur.

L'alcool absolu décompose le sulfure de sélénium qui noircit peu à peu en se séparant en ses éléments.

Lorsque, au lieu de faire agir l'hydrogène sulfuré sur l'acide sélénieux, on neutralise ce dernier avec de la potasse, le précipité est une poudre rouge-brun contenant des points jaunes dus à du soufre libre. Ce précipité lavé, puis mouillé avec du sulfure de carbone, cristallise beaucoup plus vite que le précédent, mais les paillettes obtenues sont rouge-brun et sont formées par le sulfure SeS légèrement altéré à sa surface.

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. x, p. 291.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 625, 660.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la structure de l'éthylène, par M. W. KRIWAXIN (1).

Quoique la formule de l'éthylène $\text{CH}^2 - \text{CH}^2$ rende compte de la plupart des réactions de ce radical, quelques-unes plaident en faveur de celle adoptée par M. Kolbe : $\text{CH}^3 - \text{CH}$. Les produits d'oxydation de la chlorhydrine du glycol doivent conduire à la solution de cette question. Si cette chlorhydrine renferme $\text{CH}^3(\text{OH}) - \text{CH}^2\text{Cl}$, elle doit fournir de l'acide chloracétique; si au contraire sa formule est $\text{CH}^3 - \text{CH} \cdot \text{Cl}(\text{OH})$, elle devra fournir du chlorure d'acétyle ou au moins un dérivé très-différent de l'acide chloracétique.

De la chlorhydrine du glycol, préparée par C^2H^4 et HCl , et bouillant à 128° , fut soumise à l'oxydation par le bichromate de potasse, et l'on obtint ainsi de l'acide monochloracétique en même temps qu'un autre acide, probablement l'acide glyoxylique. Cette réaction justifie la formule $\text{CH}^2 - \text{CH}^2$ de l'éthylène.

Action de l'eau sur le bromure d'éthylène. — D'après M. Carins, cette réaction à $150-160^\circ$ donne naissance à de l'aldéhyde et à HBr . Le produit de la réaction, extrait par l'éther, fournit par l'action du gaz ammoniac des cristaux qui ne sont autre chose que du bromure d'ammonium et non de l'aldéhydrate d'ammoniaque. S'il se forme de l'aldéhyde, celle-ci doit se polymériser sous l'influence de HBr . Si l'on distille le produit de la réaction, il passe, sans point d'ébullition constant, de 105 à 120° ; le liquide distillé possède une forte odeur et réduit les sels d'argent.

**Sur la structure du chloroiodure de propylène,
par M. W. SOBOKIN (2).**

L'action de l'oxyde d'argent sur le chloroiodure de propylène $\text{C}^3\text{H}^4\text{ClI}$ ne fournit aucune donnée relativement à la position de l'iode; il se forme plusieurs corps, renfermant tous de l'iode et du chlore, et difficiles à séparer. L'action de l'iodure de phosphore sur la chlorhydrine propylénique $\text{C}^3\text{H}^5\text{OHCl}$ ne donne pas de chloroiodure; le produit principal est de l'iodure de pseudopropyle.

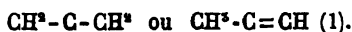
La potasse alcoolique attaque à 80° le chloroiodure de propylène;

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 264. — 1871, n° 9.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 263. — 1871, n° 9.

il se sépare IK, et il se forme du *propylène chloré* bouillant de 26 à 30°, et non du chlorure d'allyle qui bout à 44-45°; le propylène chloré fournit, comme celui de M. Friedrel, un bibromure bouillant à 170° et, par l'action de la potasse, de l'allylène. Le propylène chloré étant $\text{CH}^2 - \text{CCl} = \text{CH}^2$, le chloroiodure de propylène doit avoir pour structure $\text{CH}^2 - \text{CHCl} - \text{CH}^2\text{I}$.

L'*iodhydrate d'allylène* $\text{C}^3\text{H}^4_2\text{HI}$, traité par l'oxyde d'argent humide, fournit de l'*acétone*. Il s'ensuit que les deux atomes d'iode qu'il renferme sont unis au même carbone, et que dans l'allylène il y a un atome de carbone qui n'est pas uni à de l'hydrogène :

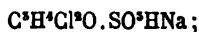


Sur la dichloracétone, par M. W. KRIWAXIN (3).

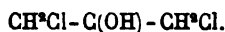
L'auteur n'a pas obtenu, par l'action du chlore sur l'acétone, le produit que MM. Fittig et Borsche ont obtenu et décrit sous le nom de dichloracétone $\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^2\text{O}$. La portion du produit distillant de 120 à 125° était de l'acétone monochlorée impure; les portions bouillant au delà étaient plus pauvres en chlore et plus riches en carbone : c'étaient peut-être des produits de condensation moléculaire. La formation du produit monochloré explique pourquoi M. Bender n'a obtenu, par l'action du bisulfite de potasse sur ce produit, qu'un acide monosulfureux, et non un acide chloré ou un acide disulfureux.

Sur les produits d'oxydation de la dichlorhydrine, par M. W. MARKOWNIKOW (3).

De la dichlorhydrine, préparée par l'épichlorhydrine, fut soumise à l'action du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique. Il se produisit une huile à odeur pénétrante, se combinant facilement au bisulfite de sodium pour donner des aiguilles de la composition :



c'est donc de la dichloracétone qui s'était formée. Cette réaction conduit pour la dichlorhydrine à la formule



(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 265. — 1871, n° 9.

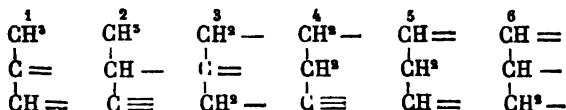
(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 270. — 1871, n° 9.

(3) C'est ce qui résulte aussi de l'identité constatée par M. Reboul entre le bi-iodhydrate d'allylène et le méthylbromacétol.

Sur l'acétylène et l'allylène, par M. E. CARSTANJEN (1).

Les hydrocarbures C^uH^{2u-2} possèdent la propriété d'échanger de l'hydrogène contre certains métaux. Cette faculté est probablement d'autant plus prononcée, que l'atome de carbone auquel est uni cet hydrogène renferme plus d'atomicités libres, c'est-à-dire qu'il est plus électro-négatif. On peut concevoir deux acétylènes isomériques $CH''-H''$ et $C''-CH''$. Dans le premier, les deux groupes CH sont disposés de la même manière, et l'on conçoit que les deux atomes d'hydrogène de l'acétylène puissent y être remplacés par du métal. Quant au second acétylène, s'il existe, il ne renferme probablement pas d'hydrogène métallique.

Le second terme C^uH^{2u-2} , l'allylène, permet de pousser plus loin ces considérations. Il peut en exister six modifications :



Les formules 1 et 2 correspondent aux deux acétylènes possibles. Le premier allylène doit certainement renfermer un hydrogène métallique (le second hydrogène de l'acétylène est remplacé par du méthyle); dans le second allylène, l'hydrogène de CH ne pourra sans doute pas être échangé contre de l'argent. Les allylènes 3 et 4 ne renferment certainement pas d'hydrogène métallique. Le n° 5 en renferme sans doute deux, et le n° 6 seulement un. L'allylène obtenu jusqu'à présent est toujours, sauf un cas, l'acétylène méthylé.

L'allylène de Borsche et Fittig, préparé par l'action du sodium sur le chlorure dichloracétonique $CH^3-CCl^2-CHCl^2$, renferme évidemment $CH^3-C\equiv CH$; il est complètement absorbé par le chlorure cuivreux, en donnant un précipité jaune. Ce procédé met sur la voie pour préparer avec certitude l'allylène 3. Si l'on transforme, en effet, l'isodichloracétone obtenue par oxydation de la dichlorhydrine,



en dichlorure par l'action de PCl^5 , ce dernier doit donner l'allylène $CH^3.C.CH^2$ (troisième formule) par l'action du sodium. Cet allylène, si les considérations de l'auteur sont fondées, ne doit pas

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 419. — 1871, n° 19.

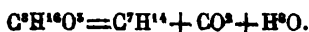
donner de composé métallique. L'auteur s'occupe de vérifier ce fait. L'allylène obtenu par MM. Pfeffer et Fittig, par l'action du sodium sur le tétrachloroglycide, est probablement du même ordre (formule 3, 4 ou 6). L'auteur espère arriver à un résultat analogue par l'électrolyse des acides $C^3H^5 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$ (acides itaconique, citraconique, mésaconique et paraconique).

Sur l'heptylène C^7H^{14} et sur ses dérivés,
par M. W. MARKOWNIKOW (1).

L'auteur a montré (2) que l'acide oxy-isocaprylique



donne par l'action de l'eau un hydrocarbure qu'il a étudié plus attentivement. Rectifié sur du sodium, il bout de 82 à 84°. C'est un liquide mobile et incolore; sa densité à 14° est égale à 0,6985. Densité de vapeur = 3,272 (théorie par la formule $C^7H^{14} = 3,387$). Il est peu soluble dans l'eau. C'est un pseudoheptylène; il se forme d'après l'équation

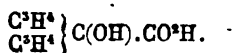


L'eau qui a été séparée de l'hydrocarbure ne renferme qu'une petite quantité d'alcool pseudoheptylique.

Le pseudoheptylène se combine au brome, avec dégagement de HBr. L'iodhydrate est un liquide dense, se décomposant par la distillation.

Alcool pseudoheptylique. — Le bromhydrate $C^7H^{14}HBr$ est décomposé à 100° par l'eau; mais il ne se produit que peu d'alcool; il y a surtout de l'hydrocarbure mis en liberté. On obtient plus facilement l'alcool pseudoheptylique par l'action de l'oxyde d'argent sur l'iodhydrate. L'alcool produit passe à la distillation entre 123 et 132°. C'est un liquide plus léger que l'eau et peu soluble dans ce liquide; il a une odeur camphrée, comme tous les alcools tertiaires. Il ne se concrète pas à -20°. Oxydé, il ne fournit pas d'acétone, mais seulement des acides moins riches en carbone.

Le mode de formation de l'acide oxy-isocaprylique conduit pour cet acide à la formule de structure :



(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 268. — 1871, n° 9.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XV, p. 91.

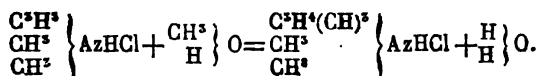
Il en résulte pour le pseudoheptylène et pour l'alcool correspondant les formules :



Méthylation du groupe phénilyque dans l'aniline,
par MM. HOFMANN et MARTIUS (1).

L'aniline employée bouillait exactement à 182°. 10 kilogrammes de chlorhydrate de cette aniline ont été chauffés avec 6 kilog. d'alcool méthylique de 280 à 300°, pendant 8 à 10 heures, dans une autoclave émaillée. Les produits de la réaction, traités par une solution concentrée de soude, ont fourni des huiles qu'on a distillées à l'aide d'un courant de vapeur. La méthylation était complète, il ne restait plus d'aniline, la majeure partie du produit passait à 200°. De plus, il y avait une certaine quantité de produits bouillant au-dessus. Ces produits, d'après les auteurs, devaient être des produits de méthylation du groupe phénilyque lui-même.

Les expériences suivantes montrent que lorsque la méthylisation dans l'ammoniaque est terminée, elle se continue dans le groupe phénilyque, comme l'indique la formule suivante :



Pour mettre en évidence cette vue théorique, tout le produit de la première opération fut retransformé en chlorhydrate et chauffé de nouveau avec de l'alcool méthylique à 300° pendant 12 heures. Le produit, traité par la soude et distillé à la vapeur, a donné une huile qui, desséchée, a distillé de 210 à 300°. Le thermomètre s'élève sans s'arrêter à un point fixe. Malgré de nombreuses distillations, on n'a pas pu isoler les divers produits les uns des autres.

Les sels de platine des groupes obtenus par distillation cristallisaient très-difficilement.

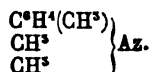
Ce n'est qu'en traitant les produits fractionnés (autant que possible) par l'iodure de méthyle qu'on a pu isoler et purifier les corps cristallisés qu'on a dissous dans l'alcool et reprécipité par l'éther ; puis on a fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool, et enfin dans l'eau.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 742. — 1871, n° 13.

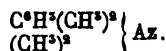
L'analyse de ces iodures et des sels de platine a montré que :
La portion entre 196 et 200° est de la diméthylaniline :



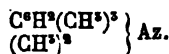
Celle entre 209 et 211°, de la diméthyltoluidine :



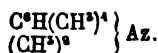
Entre 218 et 222°, de la diméthylxylidine :



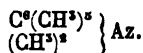
Entre 225 et 230° aussi bien qu'entre 240 et 245° l'analyse indique la diméthylcumidine :



Les portions entre 255-260° et 270-275° contiennent toutes deux de la diméthylcumidine :



Les auteurs n'ont pas pu isoler la base pentaméthylée dans le groupe phényle :



**Sur quelques dérivés de l'orthotoluidine,
par M. WROBLEWSKI (1).**

L'orihonitroparatoluidine fut transformée en orthotoluidine en ajoutant peu à peu son dérivé diazoïque à une solution alcoolique d'acide azoteux; la réaction a lieu à froid.

Lorsqu'on fait passer de la vapeur de brome à travers une solution chlorhydrique d'orthotoluidine, elle est absorbée, et il se dépose des flocons blancs. Ce produit, qui distille avec la vapeur d'eau, est la tribromorthotoluidine, $\text{C}^7\text{H}^4\text{BrBr}^2 \cdot 2\text{AzH}^2\text{O}$; elle est peu soluble dans l'alcool, d'où elle cristallise en longues aiguilles; elle fond à 97°, et ne s'unit pas aux acides. Par l'action de l'acide azoteux alcoolique, elle fournit du *tribromotoluène*, $\text{C}^7\text{H}^5\text{BrBr}^2$.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 271. — 1871, n° 9.

Celui-ci cristallise dans la benzine en aiguilles soyeuses, fusibles à 70° et bouillant à 290° sans altération. Son dérivé nitré, $C^7H^4(AzO^2)Br^1$, peu soluble dans l'alcool, cristallise dans la benzine en belles lamelles fusibles à 215°.

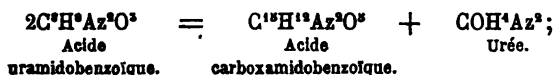
L'acétorthotoluidine, traitée par 4 atomes de brome, en présence de l'eau fournit le dérivé bibromé $C^7H^2Br_2 \cdot 2AzHo \cdot C^2H^2O$, cristallisable dans l'eau en aiguilles aplaties, fusibles à 154°. La *dibromotoluidine* obtenue par l'action de la potasse sur ce dernier fond à 92°, 5. Le *dibromotoluène* $C^7H^4Br_2$, qui en dérive, est un liquide de 1,812 de densité à 22°, bouillant à 246° et ne se solidifiant pas à -20°. Son dérivé nitré cristallise dans la benzine en cristaux prismatiques fusibles à 79°.

L'auteur résume dans un tableau les propriétés des six dibromotoluènes qu'indique la théorie :

	$C^7H^4Br^2$	Fusion.	Ébullition.	Densité.	Fusion du dérivé.	
					Nitré.	Amidé.
Dérivé du toluène (1.3.4.)	p-m	107-108°	245°	—	—	—
— de la bibromoparatoluidine (1.2.6) ?	o-o	60°	241°	—	124°	73° (?)
— de la bibromométatoluidine (1.2.5) ?	o-m	42° 5	239°	—	59°	50° (?)
— de l'orthobromotoluène et de l'orthobromométatoluidine (1.2.3) ?	m-o	liquide	238-9°	1.812 (19°)	86-87°	83°
— de la dibromorthotoluidine (1.3.5.)	m-m	liquide	246°	1.812 (22°)	79°	92° 5 (?)
— de l'orthobromoparatoluidine (1.2.4) ..	p-o	liquide	237°	1.8127 (19°)	86-87°	65°

Sur les éthers uramidobenzoïque et carboxamidobenzoïque,
par M. P. GRIESS (1).

L'auteur a déjà indiqué la formation d'acide uramidobenzoïque par l'action de l'urée sur l'acide amidobenzoïque (2). Cet acide se transforme en acide carboxamidobenzoïque à une température élevée :



aussi est-il toujours mélangé d'une certaine quantité de cet acide.

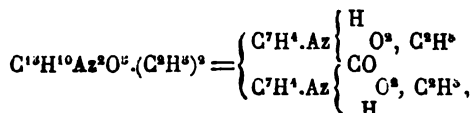
Si, au lieu d'employer de l'acide amidobenzoïque libre, on fait agir l'urée sur son éther, on obtient les éthers de ces deux acides. Il faut chauffer les deux corps ensemble, jusqu'à ce qu'un essai de la masse fondue soit presque entièrement insoluble dans HCl. On fait alors digérer le produit avec de la soude faible, on lave le résidu à l'acide chlorhydrique et on le fait cristalliser dans l'alcool étendu.

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. iv, p. 293. — 1871, n° 17.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. xii, p. 294. et xiii, p. 248.

On sépare les deux éthers obtenus ainsi par l'eau bouillante, qui dissout l'éther uramidobenzoïque et laisse l'éther carboxamidobenzoïque.

Le premier, $C^6H^7Az^2O^3.C^2H^5$, se dépose par le refroidissement en lamelles blanches fusibles à 176° . Le second,



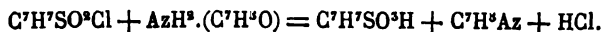
cristallise dans l'alcool bouillant en fines aiguilles blanches, solubles dans l'éther, fusibles à 162° .

L'éther uramidobenzoïque se produit presque en quantité théorique par l'action du cyanate de potassium sur le chlorhydrate de l'éther amidobenzoïque (réaction de Menschutkin). Il suffit de mélanger les solutions aqueuses froides de ces deux corps pour que l'éther amidobenzoïque se sépare à l'état d'une masse cristalline d'abord oléagineuse. Cet éther, maintenu longtemps fondu, se transforme en éther carboxamidobenzoïque.

Enfin, ces deux éthers se produisent aussi en fondant le produit de l'action du cyanogène sur la solution alcoolique d'acide amidobenzoïque. Ce produit, auquel l'auteur avait d'abord assigné la formule $C^{10}H^{10}Az^2O^3$, renferme $3H^2O$ de cristallisation, et sa formule est plutôt $C^{10}H^{12}Az^2O^3$, ou la moitié $C^{10}H^{12}Az^2O^3$: c'est donc un isomère de l'éther uramidobenzoïque. On obtient par la fusion de ce produit une masse ressemblant au miel, formée d'éther et d'un peu d'acide uramidobenzoïque, accompagnés d'une résine. L'éther séparé de ce mélange fond à 176° . Il est clair que si le produit précédent était maintenu trop longtemps en fusion, il se transformerait en éther carboxamidobenzoïque.

Sur l'action du chlorure β -crésylsulfureux sur les amides,
par Mlle Anna WOLKOW (1).

Chlorure β -crésylsulfureux et benzamide. — Lorsqu'on chauffe ces deux substances au bain d'huile à 130° , il se dégage de l'acide chlorhydrique, en même temps qu'il se forme du benzonitrile et de l'acide β -crésylsulfureux :



(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. VII, p. 421. — 1871, n° 14.

Le chlorure β -crésylsulfureux et la cinnamide réagissent vers 130° d'une manière analogue : il se dégage HCl, et il se produit du nitrile cinnamique et de l'acide β -crésylsulfureux.

L'actamide donne, dans les mêmes conditions, de l'acide β -crésylsulfureux, et la combinaison de HCl et d'acétonitrile.

Sur de nouvelles amides acides,
par Mlle Anna WOLKOW (1).

Amide de l'acide benzoyle-paranitrocrésylsulfureux :



Pour préparer ce corps, on chauffe vers 145° ou 150° des quantités équivalentes de chlorure de benzoyle et d'amide de l'acide β -nitrocrésylsulfureux. Lorsque le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé, on traite la masse par de l'éther et l'on fait cristalliser, à plusieurs reprises, la partie non dissoute dans de l'alcool bouillant. La nouvelle amide est en prismes aplatis groupés en étoiles. Elle fond à 130° . Peu soluble dans l'eau, dans l'alcool froid et dans l'éther, elle se dissout facilement dans l'alcool bouillant. La nouvelle amide forme des sels ; elle possède une réaction acide et décompose les carbonates alcalins et alcalinoterreux avec formation des sels correspondants. L'acide chlorhydrique précipite l'amide sous forme d'une masse visqueuse, qui cristallise lentement. La solution du sel ammoniacal précipite les sels de baryum et d'argent.

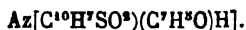
Sel de potassium : $\text{Az}[\text{C}^7\text{H}^6(\text{AzO}^2)^2\text{SO}^2](\text{C}^7\text{H}^5\text{O})\text{K}$. Il cristallise de sa solution alcoolique sous forme d'aiguilles réunies en mamelons, se dissolvant aisément dans l'eau et dans l'alcool.

Le sel barytique est insoluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau. La dissolution aqueuse dépose par l'évaporation spontanée des aiguilles groupées en étoiles. Évaporée au bain-marie, elle dépose des croûtes.

Le sel de calcium $[\text{Az}[\text{C}^7\text{H}^6(\text{AzO}^2)^2\text{SO}^2](\text{C}^7\text{H}^5\text{O})]^2\text{Ca} + 2\text{H}^2\text{O}$ est en mamelons.

Le sel d'argent constitue un précipité visqueux qui se solidifie en une masse irisée, peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'ammoniaque. L'acide chlorhydrique, même à chaud, ne le décompose que très-lentement.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. VII, p. 422. — 1871, n° 14. — Voyez aussi *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 287, et t. XV, p. 122.

Amide de l'acide benzoyle-paranaphtylsulfureux

On mélange du chlorure de benzoyle avec l'amide de l'acide paranaphtylsulfureux, et l'on opère comme il a été indiqué plus haut. Pour purifier le produit de la réaction, on le lave d'abord avec de l'alcool, on le dissout ensuite dans du carbonate potassique, on le reprécipite par de l'acide chlorhydrique, et on le fait cristalliser finalement dans l'alcool bouillant.

La nouvelle amide n'est pas très-soluble dans l'alcool; elle cristallise dans ce dissolvant en prismes à quatre pans, fusibles vers 194 à 195°. L'eau la dissout à peine; elle est plus soluble dans l'éther et s'y dépose en forme de petits grains. La nouvelle amide possède un caractère acide très-prononcé.

Le sel de potassium $\text{Az}[(\text{C}^6\text{H}^7\text{SO}^2)(\text{C}^7\text{H}^8\text{O})]\text{K}$ est en croûtes formées de prismes fins, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Sel de baryum. Aiguilles peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Sel de calcium : $[\text{Az}(\text{C}^6\text{H}^7\text{SO}^2)(\text{C}^7\text{H}^8\text{O})]^2\text{Ca} + \text{H}^2\text{O}$; aiguilles plus solubles que le sel de baryum.

Le sel d'argent forme un précipité blanc, soluble dans l'ammoniaque. Cette dissolution le dépose en aiguilles groupées concentriquement. Les sels de cuivre, de plomb et de zinc sont peu solubles.

Sur l'acide amidocamphorique, par M. F. WREDEN (1).

Lorsqu'on chauffe l'anhydride bromocamphorique (2) avec de l'ammoniaque aqueuse à 150°, on obtient l'anhydride amidocamphorique, qui cristallise par le refroidissement. On le lave à l'eau, et on le fait cristalliser dans l'alcool.

L'anhydride amidocamphorique $\text{C}^{10}\text{H}^{13}(\text{AzH}^2)\text{O}^2$ fond à 208°, mais il commence déjà à se sublimer vers 150°. Peu soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans l'eau chaude, il se dissout facilement dans l'alcool bouillant. Il cristallise en aiguilles. L'acide azoteux le transforme en anhydride oxycamphorique. L'eau à 150° ne l'altère pas; bouilli avec de la potasse étendue (à 10 0/0), il donne de l'acide

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. VII, p. 418. — 1871, n° 14.

(2) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. XV, p. 277. — L'anhydride bromocamphorique ne se décompose pas à 100°, comme l'auteur l'avait indiqué par erreur, mais il fond vers 215° en se colorant légèrement en jaune.

amidocamphorique. La potasse concentrée le change en anhydride oxycamphorique.

Pour préparer l'acide amidocamphorique, $C^{10}H^{18}(AzH^2)O^4 + H^2O$, on fait bouillir l'anhydride avec de la potasse étendue, on précipite ensuite par l'acide chlorhydrique et l'on purifie l'acide par cristallisation dans l'alcool. Le nouvel acide est plus soluble dans l'alcool froid que l'anhydride; l'éther et l'eau bouillante le dissolvent difficilement. Il cristallise en petits prismes brillants, renfermant une molécule d'eau de cristallisation, qu'elle perd vers 85° . Il fond à 160° , en même temps qu'il perd de l'eau et passe à l'état d'anhydride.

L'acide nitreux, de même que les acides chlorhydrique et sulfureux concentrés, le transforment en anhydride oxycamphorique.

Amidocamphorate de calcium : $[C^{10}H^{18}(AzH^2)O^4]^2Ca + 2H^2O$. Il cristallise en cristaux prismatiques, transparents, très-solubles dans l'eau. L'auteur n'a pu préparer le sel neutre.

Le sel de cuivre se dissout aisément dans l'eau et forme des aiguilles bleues brillantes. Sa dissolution dépose vers 60° de l'anhydride amidocamphorique. Le sel de cadmium est très-soluble; il forme des pellicules irisées.

Sur l'acide mésocamphorique, par M. F. WREDDEN (1).

L'acide mésocamphorique est une nouvelle modification isomérique de l'acide camphorique, qui se forme par l'action des acides iodhydrique et chlorhydrique sur l'acide camphorique. On chauffe 1^{re} d'acide camphorique avec 61^{re} d'acide iodhydrique ($D = 1,6$), pendant deux jours, de 150 à 160° ; ou bien on fait agir, à 180° , 20^{re} d'acide chlorhydrique, saturé à 0° , sur 5^{re} d'acide camphorique. Dans les deux cas, il se forme très-peu de gaz, et le nouvel acide se sépare par le refroidissement sous la forme d'une masse fondue. On la sépare de l'acide camphorique non transformé par cristallisation dans l'eau, qui la dissout plus facilement. L'acide pur cristallise dans l'eau en fines aiguilles enchevêtrées ou en mamelons. Il ne renferme pas d'eau de cristallisation, et a donné à l'analyse des chiffres correspondant à la formule $C^{10}H^{16}O^4$. Il fond à 113° et se fige par le refroidissement en une masse vitreuse; à une température plus élevée, il perd de l'eau et donne un sublimé d'anhydride

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. VII, p. 419. — 1871, n° 14.

NOUV. SÉR., T. XVII. 1872. — SOC. CHIM.

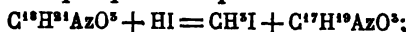
camphorique. Il est inactif sur la lumière polarisée; sa solution dans l'alcool et dans l'éther le dépose sous forme d'une huile qui se concrète au bout de quelque temps. L'acide mésocamphorique ne se transforme pas aussi facilement en anhydride que l'acide camphorique ordinaire; ainsi, sa dissolution dans l'acide sulfurique le dépose inaltéré. Par une action prolongée, il se forme l'acide sulfo-camphorique de M. Walter.

Les sels de l'acide mésocamphorique sont peu caractéristiques; celui d'ammorium se présente sous la forme d'une masse amorphe et transparente. Le sel de calcium, $C^{10}H^{14}CaO^4$, est en pellicules; il renferme de l'eau de cristallisation.

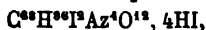
L'acide mésocamphorique se transforme par cristallisations répétées dans l'eau ou dans l'alcool, ou par une ébullition très-prolongée de sa solution aqueuse, acidulée d'acide chlorhydrique, en un acide camphorique qui ne diffère de l'acide ordinaire (dextrogyre, que par son inactivité sur la lumière polarisée. Chauffé avec un grand excès d'acide iodhydrique concentré, l'acide mésocamphorique donne les hydrocarbures C^8H^{14} , C^8H^{16} , C^8H^{18} . L'acide chlorhydrique concentré transforme à 200° l'acide camphorique en hydrocarbure C^8H^{14} .

Action de l'acide iodhydrique sur la codéine,
par M. A. WRIGHT (1).

L'acide iodhydrique, chauffé avec de la codéine, ne donne pas d'iodure de méthyle; mais si l'on effectue la réaction en présence de phosphore, à 100° , il se produit de l'iodure de méthyle en quantité correspondant à peu près à l'équation



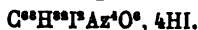
néanmoins on n'obtient pas de morphine dans cette réaction, mais un corps dérivant d'une base qui renferme H^2 en plus. Le produit de la réaction varie avec la température; il renferme



si l'on a opéré à 100° ; si la température a atteint 110 à 115° , le produit renferme



c'est-à-dire $2H^2O$ de moins; enfin, si elle a atteint 130° , le produit est moins oxygéné et a pour composition



(1) *Chemical-News*, t. xxiv, p. 255 et 267. — Décembre 1871.

Toutes ces formules pourraient être divisées par deux, mais elles sont préférables à cause de la formule des dérivés qui ne peut être dédoublée.

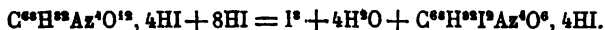
Tous ces corps sont goudronneux, incolores, avides d'oxygène et se colorant en jaune. Leur analyse est difficile.

Le composé $C^{66}H^{66}I^2Az^4O^{12}$, 4HI s'obtient en chauffant au bain-marie 10 parties de codéine avec 30 parties d'acide iodhydrique à 55 pour 100 et 1 partie de phosphore. Après trois à quatre heures, la distillation d'iodure de méthyle est terminée. Par l'addition d'un peu d'eau à la liqueur filtrée et refroidie, le composé se sépare à l'état d'une résine qu'on lave à l'eau et qu'on sèche à 100°. On peut aussi reprendre par l'eau bouillante le produit de la réaction, décomposer la solution par du carbonate de soude, traiter par l'éther le produit qui se sépare et agiter la solution étherée avec une solution d'acide iodhydrique. On a vu que les deux autres dérivés s'obtiennent lorsqu'on chauffe à 115° ou à 130°.

Le premier se forme d'après l'équation

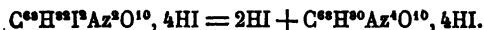


et le dernier d'après



L'iode mis en liberté, rencontrant le phosphore et de l'eau, donne de nouveau de l'acide iodhydrique en même temps que de l'acide phosphoreux.

Par l'action de l'eau bouillante sur les composés précédents, on obtient, après refroidissement, des paillettes blanches, renfermant moins d'iode, $C^{66}H^{66}Az^4O^{10}$, 4HI, et formées d'après l'équation



Le nouveau corps est soluble dans l'eau bouillante, et la solution donne, par le carbonate de soude, un précipité blanc jaunâtre qui se colore très-rapidement. Séché à 100°, il a donné à l'analyse des nombres conduisant à la formule $C^{66}H^{66}Az^4O^{16}$; c'est évidemment le résultat de l'oxydation de la base libre.

Il paraît aussi exister un composé intermédiaire



Celui-ci, comme le produit final de l'action de l'eau, a une apparence cristalline; mais, examiné à la loupe, il apparaît sous une forme qui rappelle celle de la levûre.

Quant au composé



il donne, par l'action de l'eau bouillante, un produit



ne se déposant que lentement et donnant au liquide une apparence laiteuse.

Action du carbonate de soude sur le composé $\text{C}^{66}\text{H}^{81}\text{I}^3\text{Az}^4\text{O}^{12}, 4\text{HI}$.

Le précipité qui se forme est un mélange de trois bases :

L'une, en petite quantité, est la base $\text{C}^{66}\text{H}^{81}\text{I}^3\text{Az}^4\text{O}^{12}$, qui est très-soluble dans l'éther, et qui est abandonnée par l'évaporation à l'état d'une masse goudronneuse altérable. La solution étherée de cette base la cède à l'acide iodhydrique par l'agitation.

La seconde base, beaucoup moins soluble dans l'éther, s'en dépose en flocons par l'évaporation. Elle renferme $\text{C}^{66}\text{H}^{81}\text{IAz}^4\text{O}^{10}$.

Enfin, en traitant par une grande quantité d'éther ce qui ne s'est pas dissous dans les premières portions, on dissout la troisième base, $\text{C}^{66}\text{H}^{88}\text{Az}^4\text{O}^{10}$, encore mélangée avec la précédente.

L'action du carbonate de soude est donc la même que celle de l'eau bouillante.

Action de IH sur les composés précédents. — L'acide iodhydrique se combine aux bases privées d'iode par l'action de l'eau; mais ce ne sont pas les composés primitifs qui sont régénérés, il y a en même temps fixation d'eau.

Le composé $\text{C}^{66}\text{H}^{88}\text{Az}^4\text{O}^{10}$ donne ainsi un iodhydrate



Il en est de même du composé $\text{C}^{66}\text{H}^{81}\text{IAz}^4\text{O}^{10}$. La base $\text{C}^{66}\text{H}^{81}\text{Az}^4\text{O}^{10}$ donne de même



Tous ces dérivés, qu'il est actuellement difficile de dénommer, proviennent de la condensation de la codéine avec addition ou soustraction des éléments de l'eau et de l'acide iodhydrique.

CHIMIE APPLIQUÉE:

Nouveau procédé de fabrication du minium,
par M. G. MIECQIER (1).

Le minium est généralement préparé à l'étage supérieur ou sur la sole même du four dans lequel on a transformé le plomb en massicot. L'auteur a étudié les conditions de température nécessaires à la production du minium dans le but d'appliquer les résultats à la construction d'un fourneau destiné à transformer aussi rapidement et économiquement que possible le massicot en minium, par un seul feu, en évitant ainsi les inconvénients inhérents à l'emploi d'un appareil fonctionnant dans un double but.

Les premiers essais furent faits par l'auteur dans un four à réverbère à grande surface de chauffe; mais l'action nuisible des flammes et la difficulté de maintenir d'une manière constante une température convenable, le conduisirent à employer un four à moufle ordinaire, chauffé par un mélange de coke et de charbon de bois (2). Les divers essais faits par l'auteur l'ont conduit aux conclusions suivantes :

Le massicot produit le minium par absorption d'oxygène et changement d'état moléculaire.

On peut obtenir ce résultat en maintenant le massicot à une température peu élevée; mais l'opération sera d'autant plus courte que la température sera plus constante et plus voisine du rouge sombre, sans atteindre le rouge sombre.

Tous les miniums se forment à la même température avec une rapidité et un éclat qui augmentent avec la pureté des massicots primitifs; le temps nécessaire varie de quinze à vingt heures, suivant la pureté des massicots.

Le minium fabriqué en quelques heures a autant d'éclat que celui qui est produit lentement.

Décomposé par une température trop élevée, le minium peut être reconstitué sans que son éclat soit amoindri.

La mine orange peut être produite avec la céruse dans les conditions où l'on obtient le minium avec le massicot.

(1) *Annales des Mines*, t. XIX, p. 1. — 1871.

(2) Il eût sans doute été plus facile de régler la température par l'emploi d'un moufle chauffé au gaz ou aux huiles lourdes.

Le massicot absorbe environ 2 pour 100 d'oxygène en se transformant en minium; il perd le même poids en se décomposant.

Le four le plus convenable à la fabrication du minium est celui dans lequel la température peut être le plus facilement maintenue constante et le massicot préservé du contact des flammes, tout en étant exposé à un courant d'air continu facilitant sa transformation.

Ces diverses remarques ont conduit l'auteur au projet d'un four pour la transformation du massicot en minium : nous devons renvoyer au mémoire original et aux figures qui l'accompagnent, pour la description complète de cet appareil. Il se compose essentiellement d'un grand moufle de 2^m,50 de longueur, 2 mètres de largeur, 0^m,60 de hauteur et 0^m,11 d'épaisseur, pouvant être chauffé sur toute sa surface extérieure par deux foyers situés au-dessous du moufle. Le massif du four entoure le moufle à une distance de 0^m,11 des parois supérieure et latérales, de manière qu'il puisse être à peu près complètement entouré par les flammes. Les parois latérales sont garnies de carnaux par lesquels passent les produits de la combustion; ces carnaux sont munis de registres, de manière à pouvoir régler la température aux différents points par la quantité de flammes qui viennent lécher la surface. Deux tuyaux situés à la partie supérieure du four conduisent les produits de la combustion à la cheminée. Le courant d'air destiné à l'oxydation du massicot entre par deux portes situées à la partie antérieure du moufle, et sort par deux pentes horizontales reliées par des tuyaux à la cheminée, de manière à produire un appel d'air. — Divers registres permettent de régler la température.

L'auteur estime qu'avec un pareil four on peut produire environ 4 tonnes de minium par vingt-quatre heures.

Action de l'oxyde de carbone sur le fer et sur ses oxydes,
par M. L. GRUNER (1).

Les réactions sont différentes, suivant les températures auxquelles elles se produisent : celles qui ont lieu à haute température ont été l'objet de travaux de plusieurs chimistes, qui ont déterminé leur influence dans les opérations métallurgiques ayant pour objet la fabrication de la fonte, du fer et de l'acier. — Quant aux phénomènes qui se produisent à basse température, c'est-à-dire entre

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 22 janvier 1872, p. 226. Rapport de M. H. Sainte-Claire-Deville.

400 et 500°, ils furent d'abord étudiés par M. Stammer (1). En faisant passer, à une température inférieure au ramollissement du verre, de l'oxyde de carbone sur de l'oxyde de fer, on obtient, d'après cet observateur, en outre du fer réduit, une quantité très-considérable d'un charbon très-volumineux, uniformément imprégné de fer, où la proportion du métal atteint à peine quelques centièmes de la masse totale.

Ces faits, confirmés par M. le colonel Caron, furent étudiés de nouveau par M. Lowthian Bell (2), qui soumit à l'action du gaz d'un haut fourneau du minerai de fer naturel, porté à une température voisine de 400°. Dans ces conditions, on voit le minerai se réduire partiellement, se couvrir de charbon floconneux dont la proportion peut aller jusqu'à 20 et 25 p. 100 du poids du minerai; puis enfin le minerai tombe en poussière en augmentant de volume. A la même température, l'oxyde de carbone produit le même effet que les gaz du haut fourneau; à la chaleur rouge, au contraire, ni l'oxyde de carbone, ni les gaz du haut fourneau ne déposent de charbon en présence du minerai de fer. M. Bell explique ce dépôt de charbon par une réduction partielle de l'oxyde de fer qui se réoxyderait aux dépens de l'oxyde de carbone, en isolant le carbone floconneux.

Une expérience faite en 1865, au laboratoire de l'École normale, avait montré qu'en soumettant à un courant d'oxyde de carbone un faisceau de fils de fer de clavecin placé dans un tube de porcelaine chauffé seulement sur une petite longueur, de sorte que le milieu se trouve porté à une température de 1300° environ, les extrémités étant seulement à 400° environ, celles-ci se recouvraient seules de charbon; les parties portées au rouge se transformaient en acier.

Le travail de M. Grüner a pour but d'élucider ces derniers faits importants par un examen minutieux et une critique sévère.

L'auteur arrive aux résultats suivants :

En faisant passer de l'oxyde de carbone pur sur du sesquioxyde de fer naturel à une température voisine de 400°, le premier effet obtenu est la transformation du sesquioxyde en un oxyde ou un mélange d'oxydes moins oxygénés, sans dépôt bien notable de charbon. Celui-ci apparaît bientôt et se dépose dès lors avec une grande rapidité. — En épuisant l'action de l'oxyde de carbone sur

(1) *Annales de Poggendorff*, t. LXXII, p. 136.

(2) *Journal of the Chemical Society*, juin 1869.

de faibles quantités de matière, et faisant l'analyse immédiate du mélange résultant, on le trouve composé de :

Charbon.....	33,40		
Oxyde magnétique.....	3,75	tenant oxygène	1,05
Argile du minerai.....	0,61		
Fer métallique.....	61,19		
Oxygène uni à ce fer...	1,05	—	1,05
	100,00		2,10.

M. Grüner déduit de ces nombres que la réduction complète de l'oxyde de fer par l'oxyde de carbone est impossible dans ces conditions, et que le dépôt de charbon devient très-faible, sinon nul, dès que la réduction de l'oxyde de fer est parvenue à cette limite.

Le charbon ferrugineux, terme de l'action de l'oxyde de carbone, est formé de carbone, de fer, de protoxyde ou sous-oxyde de fer solubles dans l'acide nitrique très-faible, et d'oxyde magnétique insoluble dans cet acide. Or l'expérience prouve que l'oxyde de carbone pur ne peut être décomposé par le fer avec production d'oxyde magnétique. Si donc l'oxyde magnétique doit exister forcément dans la réaction étudiée ci-dessus, il s'ensuit que l'oxyde de carbone pur ne pourra jamais la produire, et ne déposera pas de charbon sur le fer pur. Il faudra, pour l'obtenir, l'action préalable d'un gaz oxygéné, ou la présence d'un oxyde de fer à côté du fer soumis à l'expérience.

Pour vérifier cette induction, l'auteur prend du fil de fer de corde très-fin, qui peut être considéré comme sensiblement exempt d'oxyde ; et il le soumet, dans un tube de verre chauffé vers 400°, à l'action de l'oxyde de carbone provenant de la réduction de l'acide carbonique par le charbon, purifié et desséché avec grand soin, de manière à être exempt de gaz contenant de l'oxygène. La réaction est alors sensiblement nulle. Mais si, à ce moment, on fait passer dans le même tube ou dans un tube voisin, monté dans les mêmes conditions, de l'oxyde de carbone mélangé d'acide carbonique, le fer se recouvre rapidement de charbon ferrugineux, et le poids du métal peut augmenter de plus du cinquième de sa valeur primitive. Il est à supposer que le fer s'est oxydé avant de provoquer la réaction.

On arrive au même résultat en introduisant dans l'appareil un peu d'oxyde magnétique ou de sesquioxyde de fer.

Le charbon ferrugineux ainsi obtenu contient :

Charbon.....	92,14		
Oxyde magnétique....	1,67	contenant oxygène	0,45
Fer.....	5,57		
Oxygène.....	0,62	—	0,62
	100,00		1,07.

Quant au système d'explication présentant une certaine analogie avec celui adopté par M. Bell, que M. Grüner donne de ces faits remarquables, nous renvoyons au mémoire original qui doit paraître dans le *Recueil des savants étrangers*.

Dosage du fer et de l'acide ferrocyanhydrique,
par M. H. RHEINECK (1).

Le procédé de dosage de l'acide ferrocyanhydrique dans le prussiate jaune, le bleu de Prusse et les autres ferrocyanures, par oxydation, a le grand inconvénient de ne pouvoir s'appliquer aux solutions étendues, l'oxydation ne se faisant pas dans ces circonstances. L'auteur, ayant eu à étudier des bains de teinture contenant 0,2 p. 100 de prussiate jaune, mélangés de bleu de Prusse, d'indigo et d'acide sulfurique, a employé une solution d'azotate de fer. En versant la solution à titrer dans le sel de fer, on obtient un précipité de bleu de Prusse; la fin de l'opération, dans ce cas, est difficile à saisir. Il n'en est plus de même si l'on fait tomber le sel de fer dans la solution, acide ou non, de prussiate jaune : la couleur bleue disparaît d'abord, puis la solution devient bleue, en restant limpide; ensuite elle se trouble : alors l'addition d'une goutte de sel de fer produit un précipité bleu floconneux, et la liqueur qui surnage est incolore. Dans cette solution claire, il ne reste plus ni fer ni acide ferrocyanhydrique.

L'auteur a vérifié l'exactitude de ce procédé, en faisant l'opération sur du prussiate jaune pur et sur du fer pur; il a aussi observé que les liqueurs concentrées exigent moins de réactif pour précipiter que les liqueurs étendues.

Recherche et dosage de l'huile d'arachide dans l'huile d'olive,
par M. A. BENARD (2).

On saponifie 10 grammes de l'huile, on décompose le savon obtenu par l'acide chlorhydrique, et l'on dissout les acides gras dans

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCII, p. 154.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 1320.

50^{cc} d'alcool à 90°. On les précipite de leur dissolution par l'acétate de plomb, on laisse refroidir, on filtre, et on épuise le résidu par de l'éther à 66°, qui dissout l'oléate de plomb. Il ne reste plus dans le résidu qu'un mélange de margarate, de palmitate et d'arachidate de plomb. On le décompose à chaud par l'acide chlorhydrique étendu, on sépare par décantation les acides gras fondus de la liqueur acide. On laisse refroidir, et l'on dissout le gâteau d'acides gras ainsi obtenu dans 50^{cc} d'alcool pur à 90°. Une goutte d'acide chlorhydrique fait disparaître le léger trouble qui subsiste dans la liqueur, et on l'abandonne au refroidissement. Si l'huile d'olive contient de l'huile d'arachide, on voit se former d'abondants cristaux d'acide arachidique que l'on n'a plus qu'à peser. A cet effet, on filtre la liqueur, on lave le précipité avec 10 ou 20^{cc} d'alcool à 90°, de manière à enlever la presque totalité des acides margarique et palmitique, et l'on achève le lavage avec de l'alcool à 70°, dans lequel l'acide arachidique est complètement insoluble. Le lavage terminé, on verse sur le filtre de l'alcool absolu bouillant, on reçoit le liquide filtré dans une capsule tarée, on fait évaporer à sec, et l'on en détermine le poids. On ajoute alors au poids trouvé la proportion d'acide retenu en dissolution par les 60 ou 70^{cc} d'alcool à 90° employés, ce qui est facile, sachant que

100 p. d'alcool à 90° dissolvent à	+	20°	0,045	d'acide arachidique
100 — — — — —	+	15°	0,025	— — —

On prend le point de fusion de l'acide obtenu. L'acide provenant d'un mélange d'huile d'olive et d'huile d'arachide fond de 70 à 71° parce qu'il n'est pas absolument pur.

Pour déterminer la proportion d'huile d'arachide correspondant à l'acide arachidique trouvé, on se base sur les résultats suivants :

Huile d'arachide provenant d'arachides décortiquées.

Huile provenant d'arachides pressées avec leur coque.

Huile à manger, pression à froid.		Huile à fabrique, pression à 45 ou 50°.		Huile à fabrique, pression à 45 ou 50°.	
du poids		du poids		du poids	
Acide . . $\frac{1}{32}$	de l'huile.	$\frac{1}{20}$	de l'huile.	$\frac{1}{30}$	de l'huile.

Donc en multipliant le poids d'acide trouvé par l'un ou l'autre de ces coefficients, 20 ou 22, suivant l'huile sur laquelle on opère, on aura la proportion correspondante d'huile d'arachide.

On peut par ce procédé arriver facilement à reconnaître et même à doser l'huile d'arachide dans un mélange n'en renfermant que 4 p. 100.

Sur quelques réactions des huiles, par M. A. FLUCKIGER (1).

L'acide sulfurique est le réactif par excellence pour reconnaître certaines huiles (tant volatiles que grasses); il produit avec ces huiles des colorations caractéristiques. L'obtention de ces réactions colorées est quelquefois très-difficile; de très-petits changements dans le mode opératoire peuvent être la cause de la production d'une couleur impure ou du manque complet de coloration. Ces variations sont dues à une réaction trop énergique de l'acide sulfurique, produite sous l'influence de la chaleur dégagée par le mélange de l'acide et de l'huile. L'auteur a donc cherché à modérer cette action en étendant l'huile de sulfure de carbone (l'éther, l'alcool, la benzine et le chloroforme peuvent aussi être employés, mais l'auteur préfère le sulfure de carbone, celui-ci étant inattaquable par l'acide sulfurique et par l'acide nitrique fumant). Nous citerons quelques-unes des réactions qu'il a observées :

Lorsqu'on dissout une goutte d'essence de valériane dans dix à quinze gouttes de sulfure de carbone, qu'on ajoute une goutte d'acide azotique ($D = 1,2$) et qu'on agite, l'acide se colore en rouge, et la solution, après $1/4$ d'heure, en vert. Si l'on agite maintenant après addition d'une goutte d'acide sulfurique, la couleur de la solution de l'huile passe successivement au rouge, au violet et au bleu. En ajoutant d'abord l'acide sulfurique, et ensuite l'acide azotique, on observe une coloration bleue très-intense, qui permet de déceler la présence de $1/10$ de goutte d'essence de valériane.

L'acide nitrique peut être remplacé dans cette réaction par l'acide phosphorique sirupeux; ni l'acide azotique ni l'acide phosphorique seuls ne produisent cette coloration, mais l'anhydride phosphorique colore l'essence en bleu foncé. Les acides permanganique, chromique et chlorique n'agissent pas. L'auteur n'a trouvé qu'une huile volatile, qui donne la même réaction que l'essence de valériane; c'est l'essence du baume de gurgu. Le baume se comporte de même, et peut être distingué par ce moyen du baume de copahu. Le baume de copahu provenant de Maranh (Para) donne une coloration rosâtre, celui de Maracaibo produit une couleur verdâtre; un troisième baume de copahu, dont l'origine était inconnue, se colorait en brun noirâtre.

L'essence de cubèbe fournit une coloration bleue.

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. x, p. 235.

Lorsqu'on agite 3 parties d'*huile de ricin* dissoute dans autant de sulfure de carbone avec 2 parties d'acide sulfurique, l'huile se précipite sous forme d'une masse visqueuse blanchâtre ou rougeâtre, insoluble dans le sulfure. Cette masse devient de nouveau soluble par des lavages à l'eau.

L'*huile de sésame* produit, d'après M. Behrens, une coloration verte avec un mélange à parties égales d'acides sulfurique et nitrique concentrés. L'auteur, pour faire cette réaction, introduit dans un petit tube à essai cinq gouttes d'huile et cinq gouttes du mélange des acides et incline le tube de manière à mettre les deux liquides en contact et à produire une zone verte à leur surface de contact. Lorsqu'on ajoute alors cinq gouttes de sulfure de carbone, celui-ci prend une belle coloration verte, moins fugitive que celle de M. Behrens. Lorsqu'on dissout une goutte d'*huile de foie de morue* dans 10 gouttes de sulfure de carbone et qu'on ajoute une goutte d'acide sulfurique, la solution prend une coloration violette magnifique, qui passe rapidement au brun. Cette réaction est très-sensible.

Sur les procédés d'assainissement employés dans le nettoyage des chiffons, par M. Ch. de FREYCINET (1).

Pour remédier aux inconvénients qui résultent de l'opération du nettoyage des chiffons dans les papeteries, on a recours à divers procédés que l'on peut diviser en deux classes : les uns consistent à isoler le plus complètement possible les ouvriers des poussières, les autres à prévenir la production de ces dernières au moyen de lavages ou de procédés chimiques.

Nous ne nous étendrons pas sur les procédés mécaniques : généralement l'appareil nettoyeur est placé dans des chambres complètement closes, et les chiffons sont ramenés hors de la chambre au moyen d'une toile sans fin qui les reçoit à la sortie du blutoir; à ce dernier est adapté un ventilateur dont l'action contribue au nettoyage des chiffons.

Le procédé chimique consiste à laisser digérer les chiffons triés dans de grandes cuves d'eau où ils sont abandonnés suivant leur qualité pendant un ou deux jours. Ils sont alors passés sous une espèce d'effilocheuse, travaillant dans un lait de chaux qui retient les impuretés. On termine par le lessivage à la chaux qui est usité dans la plupart des fabriques.

(1) *Traité d'assainissement industriel*, par Ch. de Freycinet.

Un des procédés les plus avantageux consiste à laver les chiffons les plus sales et les plus grossiers en les faisant bouillir dans une solution contenant un mélange de chaux et de soude caustique : la soude agit dans ce cas comme intermédiaire pour faciliter la formation des savons calcaires et se régénère indéfiniment. Après ce traitement, on rince les chiffons dans une roue pendant une demi-heure, on les fait sécher, puis on procède au triage.

L'agglomération des tas de chiffons détermine encore quelques inconvénients tels que poussière, émanations malsaines, insectes. On arrive à remédier facilement à ces inconvénients en ayant soin de les arroser au fur et à mesure de leur formation, avec une solution de chlorure de chaux, à raison de un demi-litre environ par mètre carré de surface pour une épaisseur de 0^m,30. Il n'en résulte aucune humidité dans la masse et l'hygiène y gagne beaucoup. Les chiffons peuvent recevoir un des traitements indiqués plus haut avant d'aller au triage.

Falsification des couleurs d'aniline, par M. JOLY (1).

On rencontre beaucoup de couleurs d'aniline falsifiées par des quantités notables de glucose (jusqu'à 50 p. 100). Pour retrouver ce dernier, on traite l'échantillon à examiner par de l'alcool absolu et de l'éther, qui dissolvent la matière colorante et laissent le glucose.

Revue des Brevets français.

91606. — *Procédé d'extraction des mélasses.* LAIR, 27 février 1871.

Les mélasses marquant 40° Baumé sont mélangées avec un lait de chaux contenant 25 p. 100 de chaux, dans la proportion de 35 p. de chaux pour 100 p. de sucre réel. L'excès de chaux, ainsi que le sucrate de chaux, sont saturés ; ce dernier est décomposé au moyen d'un courant d'acide carbonique.

91487. — *Procédé perfectionné pour l'obtention de la pulpe à papier avec le bois.* SMITH et GRANDVILLE, 4 mars 1871.

Ce procédé consiste à faire réagir directement sur le bois le chlore ou le chlorure de chaux, avec ou sans intervention de soude ou de potasse caustique.

(1) *Polytechnisches Notizblatt*, 1871, p. 222.

91644. — *Méthode de purification des sucrates obtenus en ajoutant de la chaux à la mélasse.* MANOURY, 31 mars 1871.

Les sucrates de chaux, obtenus en traitant les mélasses par un lait de chaux, renferment des matières colorantes et sont en outre imprégnés de matières incristallisables dont il est assez difficile de les débarrasser. L'inventeur propose de diviser autant que possible mécaniquement le précipité de sucrate de chaux et de ne le soumettre aux filtres-presses qu'après ce traitement. Pour obtenir ce sucre à l'état libre, il se sert du procédé connu, qui consiste à décomposer les sucrates de chaux par l'acide carbonique.

91693. — *Briques réfractaires.* CARVÈS, 18 avril 1871.

« Procédé de fabrication des briques réfractaires et autres en remplaçant les matières plastiques et naturelles, ordinairement employées comme liant des matières siliceuses et autres antiplastiques, par un élément plastique artificiel, par une sorte de porcelaine dont on peut faire varier aisément et à son gré les qualités, et avec lequel on peut agglomérer un élément antiplastique quelconque. »

Ce brevet donne une série de proportions de mélanges de silice, alumine, chaux, magnésie, et pouvant donner des silicates, lesquels sont ensuite mélangés avec des matières non réfractaires, ou avec des mélanges de carbonates alcalino-terreux et de combustibles, de manière à produire les résultats désirés.

91749. — *Perfectionnements apportés à la fabrication du coton-poudre.* PUNSHON, 26 avril 1871.

Le coton-poudre est projeté et maintenu à l'ébullition dans une solution aqueuse de sucre; la concentration de cette solution varie suivant les produits que l'on veut obtenir et leur destination. — Ils sont séchés dans une essoreuse ou dans des étuves chauffées par la vapeur d'eau de 65 à 122°.

En fait, l'action du sucre permet de régulariser l'explosion du coton-poudre. Le coton-poudre ayant subi ce traitement est devenu plus dur; pour l'approprier aux diverses applications, on le coupe à l'aide de machines. Il peut être introduit à l'état divisé dans la poudre blanche ou noire.

91802. — *Procédé propre à extraire la garance des racines végétales, pour la teinture et pour imprimer des étoffes.* HILEY, 19 mai 1871.

La racine de garance est pulvérisée, puis mélangée pendant 4 à

10 heures avec une solution aqueuse et concentrée d'ammonique. On sépare par décantation la partie liquide. La masse solide séchée constitue un extrait égal aux meilleurs extraits.

91859. — *Procédé de décomposition de la pyrite de fer, et emploi, dans les arts, de l'oxyde obtenu.* CHEVALLOT, 22 mai 1871.

La pyrite est chauffée dans des cylindres, et l'on fait passer à travers la masse un courant d'air et de vapeur d'eau mélangés au préalable, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux. Le résidu restant dans ces cylindres est composé d'oxyde de fer pouvant être employé directement.

91850. — *Potasses, soudes, etc.* TESSIÉ DU MOTAY, 23 mai 1871.

Procédé de révivification et de récupération des potasses et des soudes, ainsi que des composés organiques contenus dans les savons ayant préalablement servi au débouillissage, au dessuintage et au décreusage des ligneux, des substances textiles, des laines et des soies. Les procédés, décrits dans le brevet et les additions, consistent à faire réagir :

Les bicarbonates de chaux, de magnésie ou de baryte sur les savons. Ces bicarbonates sont produits au sein même des liqueurs d'où l'on veut retirer les sels de soude ou de potasse. On ajoute dans ces liqueurs du carbonate de chaux, de magnésie ou de baryte, et l'on fait passer un courant d'acide carbonique. Les bicarbonates terreux ainsi formés produisent par double décomposition des précipités avec les ulmates, les résinates, etc., etc. Ces précipités sont séparés de la liqueur par décantation. Pour régénérer le carbonate de soude ou de potasse, il suffit de porter la liqueur à l'ébullition. On peut encore ajouter de l'eau de chaux pour enlever l'excès d'acide carbonique, puis ajouter de l'hydrate de baryte, qui forme avec la plus grande partie des impuretés qui ont échappé à l'action des bicarbonates, des composés insolubles ; on obtient ainsi les alcalis à l'état caustique.

Dans les additions, l'inventeur insiste soit sur l'emploi à un certain moment des acides minéraux pour faciliter la séparation des résines, soit enfin dans l'emploi des sulfures de sodium, baryum, calcium, mélangés avec de la chaux ou de l'oxyde de fer, et sur le déplacement de l'hydrogène sulfuré par un courant d'acide carbonique dirigé dans la masse liquide. L'hydrogène sulfuré est mis en liberté, et il précipite et entraîne dans les sulfures insolubles les produits ulmiques.

91834. — *Perfectionnement dans la fabrication des sulfates de soude et de potasse.* HARGREAVES et ROBINSON, 27 mai 1871.

Le procédé décrit consiste à faire passer un mélange d'air, de vapeur d'eau et d'acide sulfureux sur des morceaux de chlorure de sodium ou de potassium de 190^{mm} cubes, chauffés au rouge sombre. On peut disposer le chlorure de sodium dans une série de fours, et faire traverser les vapeurs, ayant agi dans le premier four, dans les second, troisième et quatrième. Lorsque la réaction est terminée dans le premier, on enlève le sulfate de soude formé, et on fait arriver le contenu du second four dans le premier, et ainsi de suite : on ne charge de nouveau chlorure de sodium que dans le quatrième : on arrive ainsi à produire une réaction continue. Les fours peuvent être remplacés par des colonnes ; dans ce cas, il est nécessaire de terminer le chargement avec les menus provenant de la division du chlorure de sodium. L'acide chlorhydrique est condensé à l'aide des procédés connus.

91941. — *Procédé de fabrication de la bière.* M. PASTEUR, 28 juin 1871.

Mode nouveau de fabrication de la bière, qui consiste essentiellement dans la fermentation à l'abri de tout contact de l'air.

Ce procédé repose sur des données scientifiques nouvelles, que j'exposerais ailleurs, et desquelles il résulte que le contact de l'air entraîne les plus graves dommages dans la fabrication de la bière (1). Il est applicable aux bières faibles ou fortes, brunes ou blanches.

Le mout, après la cuisson, est mis dans des cuves en bois, puis refroidi à l'abri de l'air et dans un courant d'acide carbonique (2), puis mis en levain.

Par ce procédé on arrive à la suppression des bacs refroidisseurs ;

A la suppression des déperditions produites par l'évaporation, les remplissages, etc. ;

A la suppression des cuves de conserve (au besoin) ;

A la suppression des glacières, fermentation à basse température ;

Enfin à une plus grande abondance de produit, nonobstant une augmentation de la force de la bière.

(1) Ferments lactiques, butyriques, mauvais ferments alcooliques.

(2) Ou d'air privé de ferments soit par calcination, soit en le faisant passer à travers du coton.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

SÉANCE DU 16 FÉVRIER 1872.

Présidence de M. Schützenberger.

M. Daniel HENNINGER, à Rio de Janeiro, est nommé membre non résident.

M. le Président rend compte à la Société des améliorations que le conseil propose d'apporter à la publication du Bulletin. Ces améliorations portent sur la bimensualité de la publication et sur une augmentation de texte, devant surtout porter sur la partie technologique. Ces modifications apporteront pour la Société un surcroît de dépenses qui s'élèvera à 2 francs par chaque abonnement fait par la Société.

La Société approuve, à l'unanimité, les modifications proposées par le conseil.

M. MAUMENÉ critique un travail récent de M. Divers sur un nouvel acide de l'azote, l'acide hypoazoteux; d'après lui, cet acide n'existe pas, et le corps de M. Divers serait identique avec le composé AzO^{H} signalé autrefois par M. Maumené.

M. Maumené annonce en outre qu'il a obtenu, par l'action du chlore sur le sulfure de carbone, deux chlorures: l'un, CSCl^2 , bouillant à 47° ; l'autre, CSCl , bouillant à 70° .

M. FRIEDEL ajoute à sa précédente communication sur la glycérine synthétique, qu'il a pu transformer cette glycérine en acroléine.

M. JUNGFLIECH décrit un appareil pour la préparation de l'acétylène par la combustion incomplète du gaz d'éclairage; les produits de la combustion sont amenés par une trombe aspirante dans un récipient contenant du chlorure cuivreux ammoniacal destiné à retenir l'acétylène.

M. GUIGNET, à l'occasion de la communication de M. Maumené sur la chloruration du sulfure de carbone, mentionne quelques faits démontrant la facilité avec laquelle le sulfure de carbone est attaqué par le chlore. Une solution de chlore dans le sulfure de carbone fournit à la longue du chlorure de carbone et du chlorure de soufre. Le sulfure de carbone dirigé en vapeurs, avec du chlore,

à travers un tube chauffé au rouge, donne en abondance du tétrachlorure de carbone. Quant à l'action du pentachlorure d'antimoine, elle donne naissance au même chlorure de carbone, mais il est difficile de séparer ce dernier de l'excès de perchlorure d'antimoine ou de sulfure de carbone.

M. Guignet, à l'occasion du travail de M. Raab sur l'action du sodium sur le sulfure de carbone, rappelle qu'il a publié il y a dix ans un travail sur ce sujet.

M. BERTHELOT a préparé du tétrachlorure de carbone en traitant le sulfure de carbone, soit par du chlore, soit par du perchlorure d'antimoine. Le produit formé dans le premier cas est accompagné de chlorure de Jolin et de sesquichlorure de carbone, difficiles à séparer du tétrachlorure. Dans le second cas, on a beaucoup moins de produits secondaires.

M. HORSIN-DÉON ajoute à sa première communication sur les sucates de chaux de nouveaux faits relatifs au sucate sexbasique de chaux, qui se forme par l'action de l'alcool sur le sucate tribasique.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur la température de cristallisation spontanée de la solution sursaturée de sulfate de soude, par M. L. C. de COPPET.

Lorsqu'on refroidit lentement la solution sursaturée de sulfate de soude, en la maintenant à l'abri des poussières de l'atmosphère, il s'en sépare, en général, un hydrate contenant 7 atomes d'eau de cristallisation ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Les cristaux de cet hydrate se distinguent facilement, par leur forme, du sel Glauber, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. D'après les déterminations cristallographiques, ce sont des prismes orthorhombiques m , h^2 , g^1 , terminés par e^1 , e^1 . Les cristaux de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sont détruits par le contact du sel Glauber, et prennent un aspect *porcelané* très-caractéristique.

Les cristaux de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ qui se forment rapidement au sein de la solution sursaturée, ont, le plus souvent, l'apparence d'octaèdres à sommets tronqués du type quadratique. Ceci tient à ce que l'angle formé par les faces m ($87^\circ 20'$) diffère très-peu de celui des faces e^1 ($88^\circ 0'$) (1).

(1) M. Tomlinson, dans un récent travail sur la sursaturation (*Philosophical*

Loewel, qui a déterminé avec grand soin la solubilité de l'hydrate $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$, a constaté qu'elle croît avec la température de zéro à 25° , et qu'elle est beaucoup plus grande que celle de l'hydrate $\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$. Loewel a observé que les solutions qui ne sont pas en présence d'un excès de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$, ne cristallisent pas immédiatement lorsque leur température s'abaisse au-dessous du point de saturation normale de cet hydrate; ces solutions ne possèdent des termes fixes de saturation qu'à la condition d'être en contact avec des cristaux de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$ (1).

On peut donc dire que la solution saturée de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$ à une température supérieure et refroidie sans avoir déposé des cristaux de cet hydrate, est non-seulement *sursaturée* de sel Glauber, mais qu'elle l'est aussi de l'hydrate à 7 atomes d'eau.

Jusqu'à présent, on n'a reconnu que deux moyens de faire cristalliser la solution sursaturée de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$ qui se trouve dans un vase fermé, complètement à l'abri des poussières de l'atmosphère. Ces moyens sont : le contact avec un cristal de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$, et un abaissement suffisant de la température. Lorsqu'on abaisse la température, la précipitation du sel $\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$ est le plus souvent précédée de la formation de cristaux $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$.

Un abaissement suffisant de la température provoque toujours la cristallisation de l'hydrate $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$, à moins qu'il n'y ait d'abord formation de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$, ou congélation de la solution (2). Loewel a observé que la température de cristallisation spontanée de l'hydrate à 7 atomes d'eau paraît être d'autant plus basse que la solution est plus concentrée.

J'ai trouvé qu'un cristal de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$ mis en contact avec la solution sursaturée de cet hydrate, provoque la formation d'autres cristaux de même espèce. Cependant, la cristallisation n'a pas lieu immédiatement (comme celle de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$), mais seulement après quelques instants; elle est beaucoup hâtée lorsqu'on agite la solution.

Mégarine, t. XI, p. 297), a confondu ces cristaux octaédriques de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$ avec les cristaux de sulfate de soude *anhydre*. Ceux-ci appartiennent aussi au type orthorombique, mais ils ne se forment qu'à une température plus élevée; ils sont d'un blanc laiteux (et non transparents, comme les cristaux de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$), et ils ne sont pas détruits par le contact du sel Glauber.

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3^e série, t. XXIX, p. 91, et t. XLIX, p. 54.

(2) J'entends par *congélation* la formation de la glace. On a quelquefois appelé congélation la cristallisation subite de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$ provoquée par une basse température, ce qui peut donner lieu à des méprises.

Quant à la température de cristallisation spontanée de l'hydrate $\text{Na}^+\text{SO}^+, 10\text{H}^2\text{O}$, elle a été fixée, par M. C. Violette et par M. Baumhauer, à -8° . M. Violette dit : La solidification d'une solution sursaturée de sulfate de soude se produit si sa température s'abaisse exactement à 8 degrés au-dessous de zéro (1). »

M. Baumhauer place le point de solidification de -7 à -8 degrés. « Il varie un peu, dit-il, avec la concentration de la solution (2). »

M. Gernex (3) paraît aussi accepter le chiffre de -8° (4).

J'ai fait une série d'expériences pour rechercher s'il existe une relation exacte entre le degré de concentration de la solution sursaturée de sulfate de soude et la température à laquelle elle peut déposer spontanément des cristaux de $\text{Na}^+\text{SO}^+, 7\text{H}^2\text{O}$ ou de $\text{Na}^+\text{SO}^+, 10\text{H}^2\text{O}$.

Je me suis servi de petits tubes en verre très-mince, de 1 centimètre de diamètre et de 10 à 12 centimètres de longueur, remplis aux deux tiers d'une solution sursaturée de sulfate de soude de concentration déterminée. Après avoir été fermés à la lampe, ils ont été chauffés dans un bain de vapeur. Je désignerai ces tubes, dans la suite, par les lettres a, b, c....

J'ai employé aussi six tubes de plus grandes dimensions que les précédents, mais aussi en verre très-mince. Je les désignerai par A, B, C, D, E et F. Ils avaient 2 centimètres de diamètre et 12 à 15 centimètres de longueur.

Dans chaque opération, deux tubes étaient liés à la tige d'un thermomètre et plongés dans un bain d'eau et d'alcool; ce bain était entouré d'eau froide ou glacée, ou d'un mélange de neige et d'acide chlorhydrique. Le refroidissement s'est fait très-lentement (la plupart des expériences ont duré de deux à quatre heures), et j'ai cherché à le rendre aussi régulier que possible. Par une fréquente agitation, la température du bain était maintenue uniforme dans toutes ses parties.

(1) *Études sur la sursaturation*, Paris, 1867, p. 27.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. ciii, p. 457. — 1868.

(3) *Comptes rendus*, t. vi, p. 849.

(4) En 1860, M. Terrell a annoncé à l'Académie (*Comptes rendus*, t. li, p. 504) que, sous la pression ordinaire de l'atmosphère, les solutions sursaturées de sulfate de soude cristallisent toujours à $-4^\circ, 2$, c'est-à-dire « à la température où l'eau possède son maximum de densité. » Ce résultat inattendu n'a pas été confirmé par les nombreuses et plus récentes recherches sur la sursaturation; M. C. Violette a même fait des expériences pour en démontrer l'inexactitude (*Études sur la sursaturation*, p. 17 et suiv.).

Les tubes étaient disposés, par rapport à la lumière, de façon qu'un léger trouble dans la limpidité de la solution devint immédiatement visible. Lorsqu'un cristal de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$ se forme spontanément, il grossit d'abord très-rapidement, de sorte qu'on ne peut tarder à l'apercevoir ; en quelques secondes il atteint souvent une grandeur suffisante pour qu'on puisse reconnaître, par exemple, s'il a la forme octaédrique ou prismatique.

J'admets donc que, dans les conditions de ces expériences, la température du bain, observée à l'instant où j'apercevais un point noir dans un des tubes, devait être très-approximativement celle de la solution au moment de la formation du premier cristal.

Plusieurs tubes ont servi pour deux ou trois opérations ; pour redissoudre le sel précipité, ils ont été chauffés dans un bain de vapeur.

Les résultats de quatre séries d'expériences faites avec des solutions contenant 35, 30, 25 et 20 parties de sulfate de soude anhydre pour 100 d'eau, sont consignés dans le tableau suivant. En tête de chaque série d'expériences, j'ai indiqué le degré de concentration de la solution, les températures auxquelles cette solution serait normalement saturée de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$ et de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$, la véritable température de congélation (1) et la température du bain au commencement des expériences. Dans la première colonne sont les désignations des tubes ; les colonnes suivantes contiennent les températures auxquelles eurent lieu la cristallisation des hydrates $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$ et $\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$, et la congélation des solutions. Lorsque les chiffres de la deuxième et de la troisième colonne sont entre parenthèses, cela indique qu'il n'y a pas eu de cristallisation à ces températures. Les indications thermométriques sont en degrés centigrades.

(1) Je dis véritable température de congélation par opposition à la température de congélation spontanée. On sait que les solutions salines un peu concentrées, qui ne sont pas en contact avec de la glace, sont sujettes, à un haut degré, à la surfusion.

DÉNOMINATION des tubes.	TEMPÉRATURE de cristallisation spontanée de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$.	TEMPÉRATURE de cristallisation spontanée de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$.	TEMPÉRATURE de congélation spontanée.	OBSERVATIONS.
				1^{re} SÉRIE D'EXPÉRIENCES. <i>Solution</i> à 35 parties de sulfate de soude anhydre pour 100 d'eau équivalente à : une solution saturée de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$ à $13^{\circ}, 3$, une solution saturée de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$ à 28°. Point de congélation (calculé) : -6° à -7°. Température initiale du bain (sauf pour A) : $+5$ à $+10^{\circ}$. (1) Le premier cristal se forme au fond du tube. (2) Le premier cristal se forme sur la paroi. (3) Le premier cristal se forme au fond; plus tard, plusieurs se forment sur les parois. (4) Deux cristaux apparaissent simultanément au sein du liquide. (5) La congélation envahit d'abord une partie du liquide, puis la cristallisation du sel a lieu subitement. (6) Le premier cristal se forme au fond; presque en même temps, il apparaît sur les parois de nombreux cristaux qui tombent au fond; la plupart ont la forme prismatique, quelques-uns la forme octaédrique. (7) Le premier cristal se forme à la surface du liquide. (8) Le tube est resté pendant plus de deux heures dans un bain de température inférieure à -10°, sans qu'il y ait eu cristallisation de sel $\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$. (9) Le premier cristal paraît au sein du liquide. (10) La température du bain est $-7^{\circ}, 0$ au commencement de l'expérience; une très-grande quantité de prismes transparents ($\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$) se forment immédiatement dans toutes les parties du liquide; la cristallisation de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$ n'a lieu que 15 minutes plus tard; la température du bain n'a presque pas varié dans l'intervalle. 2^e SÉRIE D'EXPÉRIENCES. <i>Solution</i> à 30 parties de sulfate de soude anhydre pour 100 d'eau équivalente à : une solution saturée de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$ à $9^{\circ}, 5$, une solution saturée de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$ à 26°. Point de congélation (calculé) : -6° environ. Température initiale du bain : $+15^{\circ}$. (1) Plusieurs cristaux octaédriques se forment au même instant; en se développant, quelques-uns prennent la forme prismatique; sur le plus gros, qui a presque 1 centimètre de longueur, il n'y a de visible que les faces m et e'.
a	$0^{\circ}, 0^{(1)}$	—	—	
b	$0,6^{(2)}$	—	—	
b	$1,4^{(3)}$	—	—	
c	$0,9^{(2)}$	—	—	
c	$0,5^{(2)}$	—	—	
d	$0,65^{(4)}$	$-13^{\circ}, 2^{(5)}$	$-13,2^{(6)}$	
d	$0,5^{(6)}$	—	—	
e	$0,2^{(7)}$	$-12, 3^{(8)}$	$-12,3^{(9)}$	
f	$0,0^{(1)}$	—	—	
f	$0,95^{(1)}$	$(-15,75)^{(10)}$	—	
g	$(0,0)$	—	—	
h	$1,0^{(11)}$	—	—	
A	$0,5^{(2)}$	—	—	
A	—	$-7,0^{(12)}$	—	
B	—	$+3,75$	—	
C	$-4,35^{(1)}$	$-10,65$	—	
.				

DÉNOMINATION des tubes.	TEMPÉRATURE de cristallisation spontanée de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$.	TEMPÉRATURE de cristallisation spontanée de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$.	TEMPÉRATURE de congélation spontanée.	OBSERVATIONS.
				3^e SÉRIE D'EXPÉRIENCES. <i>Solution à 25 parties de sulfate de soude anhydre pour 100 d'eau, équivalente à :</i> <i>une solution saturée de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$ à 4°, 9,</i> <i>une solution saturée de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$ à 23°, 5.</i> <i>Point de congélation : — 5°, 0 à 5°, 5.</i> <i>Température initiale du bain : 0 à + 5°.</i>
i	—	0°, 0 ⁽¹⁾	—	(1) Température du bain au commencement de l'opération; la cristallisation a lieu peu après l'immersion.
j	— 9°, 3 ⁽²⁾	—	— 12°, 0	(2) De nombreux cristaux se forment au même instant dans toutes les parties du liquide.
k	— 6, 6 ⁽³⁾	—	—	(3) Un cristal se forme à la surface du liquide; il tombe au fond; bientôt après, un second cristal se forme au même endroit, tombe au fond, et est remplacé par un troisième.
l	— 6, 5	(— 15, 75)	—	(4) Un cristal se forme à la surface du liquide; on reconnaît très-bien les faces m, g', e'; plus tard, il se forme un second cristal à côté du premier.
"	— 7, 0 ⁽⁴⁾	— 9, 2	—	(5) La cristallisation part d'un point situé à la surface du liquide.
m	—	—	— 7, 2	(6) La cristallisation part d'un point sur la paroi près du fond du tube.
n	— 9, 8 ⁽⁵⁾	— 12, 1	—	(7) De nombreux cristaux (octaèdres, prismes, aiguilles) apparaissent au même instant dans diverses parties du liquide; quelques-uns des prismes et aiguilles ont une longueur d'au moins 15 millimètres.
o	— 9, 2	—	—	
p	—	0, 0 ⁽¹⁾	—	
q	—	— 7, 25 ⁽⁵⁾	—	
r	—	— 6, 95 ⁽⁶⁾	—	
s	—	—	— 10, 55	
t	— 4, 35 ⁽⁷⁾	—	—	
u				4^e SÉRIE D'EXPÉRIENCES. <i>Solution à 20 parties de sulfate de soude anhydre pour 100 d'eau équivalente à :</i> <i>une solution saturée de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$ à 0°, 35,</i> <i>une solution saturée de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$ à 20°, 7.</i> <i>Point de congélation : — 4°, 5.</i> <i>Température initiale du bain : 0°.</i>
q	— 11°, 45 ⁽¹⁾	—	— 11°, 45 ⁽¹⁾	(1) La congélation et la cristallisation ont lieu simultanément.
r	—	— 13, 3	—	(2) La cristallisation part d'un point au fond du tube.
s	—	— 11, 4	— 11, 25	(3) La cristallisation a commencé, apparemment au même instant, sur plusieurs points de la surface.
t	—	— 11, 25	—	
u	—	— 9, 65 ⁽²⁾	—	
v	— 10, 4 ⁽¹⁾	—	— 10, 4 ⁽¹⁾	
w	—	— 12, 35 ⁽³⁾	—	

Outre les expériences dont les résultats ont été consignés dans le tableau, j'en ai fait quelques-unes avec quatre gros tubes G, H, I et J, d'environ 30 centimètres de longueur, contenant une solution saturée vers 100° et un excès de sulfate de soude solide. Après les avoir refroidis lentement jusqu'à la température du laboratoire (15 à 20°), j'ai fait les essais suivants :

Tube G. — Plongé dans de l'eau à $+4^{\circ}$, la solution se prend en masse presque immédiatement; la cristallisation part de l'excès de sel au fond du tube.

Tube H. (Sur le sel au fond du tube, il y a un dépôt de cristaux de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$.) — Plongé dans de l'eau à $+4^{\circ}$, pas de cristallisation. Placé dans de l'eau alcoolisée à -5° , la solution se prend en masse au bout d'un quart d'heure; au moment de la solidification, la température du bain est -4° .

Tube I. — Placé dans de l'eau à $+5^{\circ}, 5$, bientôt des cristaux octaédriques de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$ se forment dans diverses parties du liquide; le tube ayant été agité, le sel à 7 atomes d'eau se sépare en quantité suffisante pour remplir la moitié de l'espace occupé primitivement par la solution. Placé dans un mélange réfrigérant à -12° , le sel $\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$ cristallise presque instantanément.

Tube J. (Sur le résidu, au fond du tube, il y a quelques cristaux prismatiques de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$.) — Plongé dans de l'eau à $+6^{\circ}$, il se forme bientôt, au sein du liquide, des cristaux octaédriques de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$; puis, tout à coup, la cristallisation de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$ part d'un point très-voisin de la paroi latérale du tube, à mi-hauteur à peu près de la colonne liquide, et se répand rapidement jusqu'à la surface et jusqu'au fond. On distingue très-bien les cristaux octaédriques, répandus dans toute la masse translucide de cristaux à 10 atomes d'eau, et devenus, en peu de temps, complètement opaques; le contact du sel à 10 atomes d'eau les avait détruits presque à l'instant même de leur formation. Il est intéressant de remarquer, dans cette expérience, que le point de départ de la cristallisation était à l'intérieur du liquide, à 8 centimètres au moins de sa surface, et que la température de la solution ne pouvait être inférieure à $+6^{\circ}$.

Ce même tube J a été ensuite placé dans un grand bain d'eau (1) qui a été maintenue bouillante pendant deux heures, puis aban-

(1) Il va sans dire que, dans toutes ces expériences, j'avais soin que les tubes plongés dans un bain fussent complètement recouverts par le liquide.

donnée au refroidissement, sans toucher au tube. Presque tout le sel s'est dissout de nouveau.

Le jour suivant, il s'était formé un gros cristal de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$. Le troisième jour, j'ai trouvé que la cristallisation de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$ avait eu lieu pendant la nuit précédente. La température du laboratoire ne s'était sûrement pas abaissée jusqu'à zéro.

Les résultats fournis par ces expériences donnent lieu aux observations suivantes :

Dans toutes les solutions à 35 parties de sel (tubes a à h) l'hydrate $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$ a cristallisé entre $0^{\circ}, 0$ et $+1^{\circ}, 4$; une seule solution (tube f) a résisté à la température zéro ; mais dans une précédente expérience, elle avait cristallisé à $+0^{\circ}, 95$. Comme la solution à 35 parties de sel anhydre équivaut à une solution saturée de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$ à $13^{\circ}, 3$, on voit que l'abaissement de la température de cristallisation spontanée au-dessous de la température de saturation normale, a été de 12 à 13 degrés environ.

Dans le grand tube C, contenant une solution à 30 parties de sel, il y a eu cristallisation de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$ à $-4^{\circ}, 35$, ce qui correspond à un abaissement de la température de cristallisation de presque 14 degrés.

Les solutions à 25 parties de sel dans les petits tubes i à p ont fourni des cristaux à 7 atomes d'eau entre $-6^{\circ}, 5$ et $-9^{\circ}, 8$, ce qui correspond à un abaissement de $11^{\circ}, 4$ à $14^{\circ}, 7$; dans le grand tube E, il y a eu cristallisation à $-4^{\circ}, 35$ (comme pour C), ce qui fait un abaissement de seulement $9^{\circ}, 25$; dans D, il n'y a pas eu cristallisation de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$ à $-7^{\circ}, 25$, ce qui correspond à un abaissement de plus de 12 degrés.

Dans les solutions à 20 parties de sel, il y a eu cristallisation de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$ dans q, à $-11^{\circ}, 45$, et une fois dans F, à $-10^{\circ}, 4$; l'abaissement a donc été de $11^{\circ}, 8$ et de $10^{\circ}, 75$. Dans r, il n'y a pas eu cristallisation de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$ à $-13^{\circ}, 3$, ce qui fait un abaissement de $13^{\circ}, 65$. La cristallisation de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$ dans q et dans F a eu lieu en même temps que la congélation de la solution.

Ces résultats confirment l'opinion de Loewel, à savoir que la température de cristallisation spontanée de l'hydrate $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$ est, en général, d'autant plus basse que la solution est plus concentrée ; mais, comme on voit, il n'existe pas de relation exacte entre la concentration de la solution et l'abaissement de la température

de cristallisation spontanée au-dessous de la température de saturation normale; pour une seule et même solution, la température de cristallisation spontanée peut varier de plusieurs degrés. On peut dire cependant, d'après l'ensemble des observations faites jusqu'à présent, que l'abaissement de la température de cristallisation spontanée paraît toujours être d'au moins 7 degrés (1), et qu'il est, le plus souvent, de 12 degrés environ pour les solutions contenant de 20 à 35 parties de sel anhydre pour 100 d'eau.

Par rapport à la température de cristallisation spontanée de l'hydrate $\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$, je crois pouvoir conclure de mes expériences que cette cristallisation se produit, en général, à une température relativement plus élevée lorsqu'on refroidit brusquement la solution sursaturée, au lieu de la refroidir lentement (tubes A, i, p et J; exception, tube B). La présence dans la solution de cristaux de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$ n'influe pas sensiblement sur la température de cristallisation spontanée de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$. L'influence de la concentration est aussi presque insensible.

En tout cas, *il est inexact que la cristallisation spontanée de l'hydrate $\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$ ait toujours lieu exactement à -8 ou à -7 degrés*, comme l'ont supposé MM. Violette et Baumhauer. J'ai observé cette cristallisation à diverses températures comprises entre $+6^\circ$ (tube J) et $-13^\circ,3$ (tube r). Les solutions à 35 et à 25 parties de sel contenues dans les tubes f et l ont résisté à la température $-15^\circ,75$, sans fournir de cristaux de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$. Ainsi que je l'ai déjà indiqué dans le tableau, le tube f a été exposé pendant plus de deux heures à une température inférieure à -10° (2).

(1) D'après Lœwel, la solution saturée de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$ à 25° dépose des cristaux de cet hydrate à 17 ou à 18° .

(2) M. Violette ne paraît avoir fait que deux expériences pour déterminer la température de cristallisation spontanée. Il a placé dans un mélange réfrigérant les vases contenant les solutions sursaturées, et il a observé la température au moment de la solidification avec un thermomètre qui plongeait dans la solution; dans une expérience seulement, le liquide a été agité pendant le refroidissement (voir le Mémoire cité, p. 26 et suiv.). Rien ne prouve que, dans ces conditions, la température n'ait pu, sur quelque point du liquide, s'abaisser au-dessous de -8°C . L'accord entre les indications du thermomètre, dans les deux expériences, doit donc être considéré comme purement accidentel.

Suivant M. Violette, il résulterait des expériences de Lœwel que, sous l'influence du refroidissement, les solutions sursaturées de sulfate de soude se prennent en masse lorsque leur température est arrivée de « 8 à 10 degrés au-dessous de zéro. » — « Tel est, dit M. Violette, le résumé des travaux de Lœwel sur ce sujet. » (Mémoire cité, p. 15.) Les expériences de M. Violette ont été entreprises « dans le but de déterminer avec plus de précision le point de solidification. »

J'ai vainement cherché dans les Mémoires de Lœwel le résultat indiqué par

Par rapport à l'endroit où commence la cristallisation, il n'y a pas de régularité. Le premier cristal se forme tantôt sur les parois du tube, tantôt à la surface ou au sein du liquide.

A l'occasion d'expériences que j'ai faites sur la congélation des solutions salines (1), j'ai observé que, en général, les solutions sursaturées cristallisent d'autant plus facilement, c'est-à-dire à une température d'autant plus élevée, qu'on opère avec des quantités plus considérables. Cette observation est confirmée par la comparaison des résultats obtenus avec les deux séries de tubes, a, b, c... et A, B, C...

Quant à la température de congélation spontanée, on sait depuis longtemps qu'elle n'est point fixe (2). Sur dix-sept solutions, dont la température s'est abaissée de plusieurs degrés au-dessous de leur point de congélation (tubes c, e, f, A, C, j, k, l, m, n, o, D, E, q, r, s et F), huit se sont congelées spontanément (c, e, j, m, E, q, r et F); dans deux (c et e), la congélation semble avoir provoqué la cristallisation de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$; dans deux (q et F), elle a eu lieu en même temps que la cristallisation de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$; dans une seule (m), la congélation s'est effectuée sans être accompagnée ni précédée d'une cristallisation de sel.

Je crois qu'on peut expliquer la variabilité des températures de cristallisation et de congélation spontanées, à l'aide des idées modernes sur la constitution des liquides et de la théorie mécanique de la chaleur. Je communiquerai plus tard cette explication.

Sur le sucrate sexbasique de chaux, par M. HORSIN DÉON.

Lorsque l'on traite le sucrate tribasique de chaux par l'alcool,

M. Violette. J'y ai trouvé, par contre, deux expériences en contradiction avec ce résultat. Dans son premier Mémoire (*Annales de chimie et de physique*, t. XXIX, p. 72), Lœwel rapporte qu'ayant laissé « devant la fenêtre pendant la nuit, à un froid de -8 à -10 degrés, » deux tubes contenant des solutions sursaturées de sulfate de soude, il constata le lendemain que l'état de sursaturation avait cessé dans l'un des tubes seulement; dans l'autre, les cristaux de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$ qui s'étaient déposés sous l'influence du froid avaient conservé leur transparence. Dans son sixième Mémoire (*Annales de chimie et de physique*, 3^e série, t. XLIX, p. 57), Lœwel parle de deux solutions sursaturées de sulfate de soude qui ont été exposées pendant la nuit à une température de -15° . Ces solutions se sont congelées, mais il n'y a pas eu de cristallisation de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$, et les cristaux de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$ sont restés transparents.

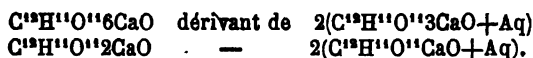
Je ne puis expliquer les résultats obtenus par M. Baumhauer, car il n'a pas publié les détails de ses expériences.

(1) *Annales de chimie et de physique*, 4^e série, t. XXIII, p. 366.

(2) Despretz, *Comptes rendus*, t. V, p. 19.

on obtient le sucrate à 6 équivalents de chaux, par élimination de la moitié du sucre, exactement de la même manière que le traitement du sucrate monobasique par l'alcool donne le sucrate bibasique.

De plus, on remarquera que le sucrate monobasique et le sucrate tribasique contiennent de l'eau dans leur constitution, tandis que les sucrares bibasique et sexbasique n'en contiennent pas. On a donc deux réactions complètement analogues :



Si l'on combine le sucrate sexbasique à 2 éq. de sucre, on obtient le sucrate bibasique, de même que 2 éq. de sucre ajoutées au sucrate tribasique donnent le monobasique. Cette remarque est fort importante, car c'est ainsi que les choses se passent dans les réactions du sucre et des sucrares de chaux. Chauffe-t-on un sucrate contenant un peu plus de chaux que le monobasique, il se forme du sucrate tribasique, qui, par le refroidissement, perd sa chaux au profit du sucre en excès, de manière à former du sucrate monobasique, et le sucrate tribasique qui reste alors en excès lui-même demeure en suspension dans la liqueur, comme je l'ai fait connaître dans un travail publié au Bulletin de la Société chimique.

De même, si l'on traite ce même sucrate par l'alcool bouillant, il se forme le sucrate sexbasique, qui par le refroidissement se transforme en bibasique, et le sexbasique en excès reste dans le magma. C'est pourquoi l'on ne peut préparer le sucrate bibasique avec un sucrate à excès de chaux.

**Sur la matière colorante noire des bitumes naturels,
par MM. LE BEL et A. MUNTZ.**

On sait que si on traite par l'éther le bitume de Judée, ou un brai sec provenant d'une distillation de pétrole ou de goudron de houille, on obtient en dissolution une matière résineuse rougeâtre, tandis que le résidu contient la matière colorante, qui est une poussière brune soluble dans le sulfure de carbone.

Nous avons essayé d'extraire la matière noire qui colore la graisse d'asphalte semi-liquide fournie par la mine de Pêchebroun (Bas-Rhin), pour voir si on ne pouvait pas extraire les carbures sans distiller, et afin de reconnaître la nature de la matière qui les salit. En traitant ce produit simplement par l'éther, on n'obtient pas de

précipité ; mais en ajoutant peu à peu de l'alcool à la solution éthérée, on voit deux couches se former, et on s'arrête au moment où la couche supérieure est rouge sombre par transparence, et on la décante. La couche inférieure, complètement noire, est traitée de nouveau de la même manière, et l'on finit par avoir de la poix qu'on lave à l'éther pur, qui laisse alors une poussière brune qui est la matière colorante.

On la dissout dans le sulfure de carbone, on filtre, et l'on a par l'évaporation des écailles noires très-cassantes, plus denses que l'eau, et dont le pouvoir colorant est tel qu'on ne peut le comparer qu'à celui des couleurs d'aniline. Cette matière est insoluble dans l'alcool et l'éther, soluble dans le sulfure de carbone et le chloroforme, presque insoluble dans les huiles de pétrole volatiles, tandis que les huiles lourdes la dissolvent facilement, ce qui explique que les huiles brutes, les plus riches en carbures volatils, sont les moins colorées. Elle subit la fusion visqueuse entre 130° et 145° , elle n'est point volatile, et l'on n'en retrouve point dans les produits distillés, tandis que les résines rouges paraissent entraînées en partie. Sa présence dans les bitumes naturels prouve donc que ceux-ci n'ont point subi de distillation, ni même l'action de fortes chaleurs ; elle corrobore l'opinion la plus accréditée sur leur origine, qui les fait dériver directement des houilles ou du lignite.

Nous n'avons pu altérer cette matière que par les réactifs les plus énergiques, tels que l'acide sulfurique chaud ou fumant, la liqueur sulfonitrique ; pratiquement, on ne peut l'enlever au pétrole naturel par des réactifs chimiques. Nous lui avons conservé le nom d'asphaltène donné par M. Boussingault à des produits analogues.

On a analysé des échantillons de plusieurs préparations faites avec des proportions et des quantités diverses de réactif ; la concordance des chiffres obtenus permet d'admettre qu'on avait affaire à un principe immédiat.

L'analyse a fourni :

Carbone.....	86,2 p. 100
Hydrogène.....	8,8 p. 100.

Un bitume assez analogue, rapporté de Chine et soumis au même traitement, a fourni un asphaltène dont la composition était :

Carbone.....	86,8 p. 100
Hydrogène.....	8,7 p. 100.

Nous avons soumis à la même méthode de recherches un bitume égyptien provenant du désert entre le Nil et la mer Rouge, et que nous devons à l'obligeance de M. Friedel. La matière noire se précipite un peu plus facilement que l'asphaltène, et possède les mêmes caractères de solubilité et de coloration. Elle subit la fusion visqueuse entre 225° et 240°.

Les résultats d'analyse des échantillons fournis par diverses préparations sont concordants, ce qui permet de considérer la substance comme homogène.

Nous donnons ici la moyenne de deux analyses :

C=70,1 p. 100 et H=7,7 p. 100.

Ces chiffres s'écartent beaucoup de ceux de l'asphaltène, et de plus, si on fait la combustion dans une nacelle, on retrouve un résidu minéral ferrugineux de 11,2 p. 100, quoique la matière ait été dissoute dans le sulfure de carbone et filtrée. On a trouvé dans ces cendres des oxydes de fer, de chaux et de magnésie, et du soufre. L'existence de matière minérale en aussi forte proportion dans un composé organique est un fait qui n'a point encore été signalé. Il est possible qu'il dérive de la chlorophylle des végétaux qui ont fourni le bitume; malheureusement, celui-ci n'en donne que 1 p. 100 environ, et nous n'avions qu'une centaine de grammes à notre disposition. Nous espérons néanmoins pouvoir tirer ce corps d'une autre source, et en présenter une étude plus complète.

Sur la formation des composés organiques qui dérivent de l'acide azotique.

Les expériences de M. Berthelot sur la formation des composés organiques qui dérivent de l'acide azotique et leurs résultats numériques n'ont été contestés par personne, contrairement aux indications d'une note insérée par erreur à la suite de l'analyse que nous avons publiée de ce travail (1). Ils ont été, au contraire, confirmés d'une manière complète par les expériences que MM. Troost et Hautefeuille avaient faites de leur côté, et qu'ils ont publiées la semaine suivante (2) : les lecteurs du *Bulletin* peuvent s'en assurer en comparant les nombres des deux Mémoires. (Rédaction.)

(1) *Bulletin*, t. xvi, 223, 1871.

(2) *Même recueil*, p. 218.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE ORGANIQUE.

Recherches sur le groupe urique, par M. M. NENCKI (1).

L'auteur a déjà fait connaître (2) la formation d'acide sulfopseudo-urique par l'action d'une solution alcoolique d'acide sulfureux sur un mélange d'alloxane et d'urée sulfurée. Cet acide sulfopseudo-urique donne, par l'action de l'acide sulfurique concentré, à 150°, un corps ayant beaucoup d'analogie avec la xanthine. La température ne doit pas dépasser 160°, le dégagement d'acide sulfureux n'est que le résultat d'une décomposition secondaire. La substance, précipitée par l'eau, dissoute dans l'ammoniaque et reprécipitée par HCl, se combine aux alcalis; ces combinaisons se séparent, par le refroidissement des solutions alcalines, en belles aiguilles blanches. Séparée de ces combinaisons, elle renferme $C^4H^4Az^4SO^4$. Elle résulte donc de l'acide sulfopseudo-urique par élimination d'eau, et représente l'acide urique dont un atome d'oxygène est remplacé par du soufre. L'auteur donne à ce composé le nom d'*acide urosulfique* (*urosulfinsäure*).

Si la température dépasse 160°, il se dégage beaucoup d'acide sulfureux, et l'on obtient un autre corps sulfuré qui est probablement un produit de réduction du précédent.

L'acide urosulfique est un acide monobasique faible, l'acide carbonique décompose ses sels alcalins. Les oxydes métalliques ne lui enlèvent pas de soufre. Néanmoins, les sels de plomb et de mercure de cet acide se décomposent par une ébullition prolongée. L'amalgame de sodium le transforme en une combinaison sulfurée cristallisable en aiguilles soyeuses solubles dans l'eau bouillante. L'eau ou l'ammoniaque aqueuse ne l'altèrent pas à 200°, si ce n'est après un temps très-long. Lorsqu'on chauffe de l'alloxane et la

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 45. — 1872, n° 2.(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. xvi, p. 266.

combinaison argentique de l'urée sulfurée avec une solution alcoolique d'acide sulfureux, il se forme la combinaison argentique d'un produit soluble dans l'eau, d'où l'alcool le précipite en flocons amorphes.

Sur la combinaison argentique de l'hypoxanthine,
par M. SALKOWSKY (1).

L'auteur a trouvé qu'il suffit d'ajouter quelques centimètres cubes d'une solution de gélatine à la dissolution ammoniacale d'hypoxanthine, pour empêcher sa précipitation par le nitrate d'argent. Le liquide se trouble, mais il ne se forme pas de précipité, ni à chaud, ni après quelque temps. La gélatine ne dissout pas la combinaison argentique de l'hypoxanthine, une fois formée.

Le glycogène, les matières albuminoïdes du sang non coagulables et le glucose n'empêchent pas la précipitation de l'hypoxanthine.

Sur la réduction de l'acide formique en aldéhyde formique
et en alcool méthylique, par MM. Ed. LINNEMANN
et V. de ZOTTA (2).

Du formiate de chaux sec fut soumis à la distillation sèche dans un tube à combustion chauffé à une température modérée. Les vapeurs et les gaz, après avoir traversé des tubes refroidis et un récipient, puis un flacon laveur, contenant de l'eau, furent dirigés à travers un tube vertical rempli de pierre ponce et traversé par un filet d'eau. Le produit contenu dans les récipients s'est trouvé être de l'alcool méthylique. Celui-ci fut transformé en iodure de méthyle et en benzoate de méthyle qui furent analysés (3).

Synthèse de l'alcool propylique normal,
par M. Ed. LINNEMANN (4).

Réduction de l'anhydrique propionique. — L'auteur a déjà fait connaître cette transformation (5); il l'a soumise à une nouvelle étude pour en connaître le rendement. 100^{gr} d'acide propionique

(1) *Archiv der Physiologie*, t. iv. *Zeitschrift für analyt. Chemie*, t. x, p. 349.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXI, p. 15. — Janvier 1872.

(3) Cette transformation a déjà été décrite par MM. Lieben et Rossi — *Bulletin de la Société chimique*, t. xv, p. 206.

(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXI, p. 18. — Janvier 1872.

(5) *Bulletin de la Société chimique*, t. xii, p. 274.

ont donné 57^{gr} de chlorure de propionyle qui, avec 55^{gr} d'acide propionique ou 72^{gr} de propionate de soude, ont donné 76^{gr} d'anhydride propionique. On a obtenu 3^{gr},2 d'alcool propylique et 76^{gr} d'acide propionique régénéré. Si l'on déduit cette quantité de celle qui a été employée, on trouve que 79^{gr} d'acide ont donné 3^{gr},2 d'alcool, soit 4 p. 100.

Réduction de l'acide propionique en aldéhyde et alcool propyliques. — La préparation de l'aldéhyde propylique par la distillation d'un mélange de propionate et de formiate de chaux avait échoué une première fois (Siersch, *Bull. Soc. chim.*, t. IX, p. 137). Malgré cet insuccès, l'auteur a répété l'expérience et a été plus heureux que son devancier. La distillation du mélange a été faite par portions de 10 à 15^{gr} à température très-ménagée. On a obtenu ainsi, avec 100^{gr} d'acide propionique, 14^{gr} d'aldéhyde bouillant de 41 à 55°.

Après déshydratation par la potasse et rectification, cette aldéhyde bouillait à 48,77° (corrigé). C'est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur prononcée d'aldéhyde, soluble à 20° dans 5 fois son volume d'eau. Densité à 21° = 0,8074. Il se dissout avec élévation de température dans une solution concentrée de bisulfite de soude. La soude sépare de nouveau l'aldéhyde de cette solution, mais la potasse l'altère en solution étendue; néanmoins, une solution concentrée n'en est pas altérée si la température ne s'élève pas. Le carbonate de chaux n'agit qu'à l'ébullition sur la combinaison d'aldéhyde et du bisulfite, mais il ne se sépare pas d'aldéhyde. La même chose a lieu si l'on neutralise par la potasse jusqu'à réaction légèrement alcaline. Le produit qui se sépare bout de 120 à 125°. L'aldéhyde propylique dissoute dans l'eau a été traitée par l'amalgame de sodium; on a obtenu ainsi de l'alcool propylique, et celui-ci a été transformé en iodure de propyle normal bouillant à 102°,11 (corrigé), et d'une densité égale à 1,7377 à 23°.

Combinaisons de l'ammoniaque avec quelques sels organiques,
par M. LUTSCHAK (1).

L'acétate de zinc $(C^2H^3O^2)^2Zn + 3H^2O$ perd $2H^2O$ à 100°. Le sel ainsi desséché absorbe une molécule de gaz ammoniac sec; la combinaison obtenue: $(C^2H^3O^2)^2Zn.AzH^3 + H^2O$ est décomposée par l'eau avec mise en liberté d'oxyde de zinc.

Le valérianate de zinc donne la combinaison $(C^6H^5O^2)^2Zn.2AzH^3$.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 30. — 1872, n° 1.

Le lactate de zinc, qui cristallise avec $3\text{H}^2\text{O}$, donne de même la combinaison ammoniacale : $(\text{C}^3\text{H}^3\text{O}^3)^2\text{Zn}.3\text{AzH}^3$.

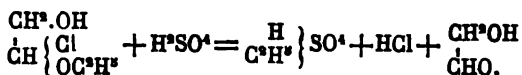
En dirigeant du gaz ammoniac sur le sel sec, on obtient, avec dégagement de chaleur, une masse gélatineuse, transparente, ne renfermant que 2AzH^3 .

Le succinate de zinc fixe 3AzH^3 .

Sur l'éther chloré, par M. ABEL-JANZ (1).

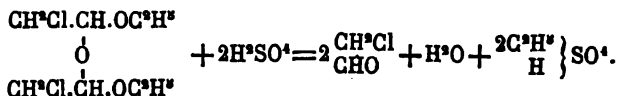
La présente note est la suite d'un travail sur l'éther chloré, déjà consigné dans ce recueil.

Lorsqu'on traite le β oxéther chloré $\text{CH}^3.\text{OH}-\text{CHClOC}^3\text{H}^3$, par l'acide sulfurique, il se dégage beaucoup d'acide chlorhydrique, et l'on obtient, suivant l'auteur, l'oxaldéhyde : $\text{CH}^3.\text{OH}-\text{CH.O}$;



Le produit de la réaction est agité avec de l'éther; ce dernier est neutralisé par du carbonate de sodium et filtré; la solution étherée laisse après distillation un résidu jaunâtre d'une forte odeur aldéhydrique, qui s'acidifie à l'air et qui réduit l'oxyde d'argent. Le produit d'oxydation de cette substance est l'acide glycolique, qui a été reconnu par ses sels de zinc et de baryum.

Le corps $\text{C}^3\text{H}^3\text{Cl}^3\text{O}^3$, décrit antérieurement, traité par l'acide sulfurique, ne donne presque pas d'acide chlorhydrique, mais de l'aldéhyde chlorée, de l'eau et de l'acide sulfovinique :



Lorsqu'on fait passer du gaz ammoniac dans une dissolution étherée d'aldéhyde monochlorée, on obtient par l'évaporation de longs prismes nacrés, très-solubles dans l'éther et fusibles à 136° . L'auteur établit pour ce corps, qui renferme 61 p. 100 de chlore, la formule :



Observations au sujet de la distillation simultanée de l'eau et de certains alcools insolubles dans l'eau, par MM. L. PIERRE et Ed. PUCHOT (1).

1° Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange d'eau et d'alcool amylique, ou d'eau et d'alcool butylique, la température d'ébullition du mélange reste constante jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un seul des deux liquides dans la cornue.

2° Cette température d'ébullition est toujours inférieure à celle du liquide le plus volatil. Elle est de 96° avec le premier alcool, et de 90°,5 avec le second.

3° Pour chacun de ces mélanges il existe un rapport constant entre la proportion d'eau et d'alcool qui distillent. Il est de 2 à 3 dans le cas du mélange d'eau et d'alcool amylique, et de 1 à 5 dans le cas du mélange d'eau et d'alcool butylique.

4° Lorsqu'on distille un mélange d'eau, d'alcool amylique et d'alcool butylique, la température d'ébullition varie suivant les proportions relatives des deux alcools, mais elle reste toujours inférieure à celle du plus volatil des trois liquides, et comprise entre celle des deux mélanges binaires dont il a été question plus haut.

Le rapport qui existe entre la proportion d'eau qui distille et la proportion du mélange d'alcools qui l'accompagne n'est plus constant. Le rapport augmente avec la température, mais il reste compris entre 1/5 et 2/3.

Sur le nitro-éthyl, le nitroglycol et la méthode générale de transformation des alcools en éthers nitriques correspondants, par M. P. CHAMPION (2).

Nitro-éthyl : $C^{11}H^{10}O^2(AzO^4)$. On introduit peu à peu l'éthyl dans l'acide nitrosulfurique. On obtient par l'agitation un produit laiteux qu'on décante et qu'on lave à l'eau. C'est un liquide huileux, brûlant difficilement, avec une flamme fuligineuse, peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans l'éther, le sulfure de carbone et le chloroforme. Il se solidifie en aiguilles entre 10 et 12°. Sa densité est de 0,91.

Nitroglycol. Ce corps s'obtient avantageusement en faisant réagir un mélange de 100 gr. d'acide azotique fumant et de 200 gr. d'acide sulfurique à 66 degrés, sur 42 gr. de glycol, de façon que la tempé-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 599.

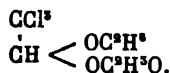
(2) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 573. — $C=6:O=8:H=1$.

rature ne dépasse pas 30°. C'est un liquide incolore dont la densité est 1,48, insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il détone par le choc. Sa tension de vapeur, faible à la température ordinaire, est considérable à 100°. Sa vapeur produit, même à faible dose, de la somnolence et des maux de tête. L'introduction d'un demi-centimètre cube sous la peau d'un rat a produit au bout d'une heure de la somnolence, puis du vertige; l'animal tomba peu après sur le côté et mourut.

Suivant l'auteur, l'emploi de l'acide nitrosulfurique fournit une méthode générale de préparation des éthers nitriques. Pour certains d'entre eux, la température doit être peu élevée; ainsi elle doit être abaissée à — 15° pour la préparation des éthers éthylazotique et amylazotique.

Sur le chloral, par MM. V. MEYER et L. DULK (1).

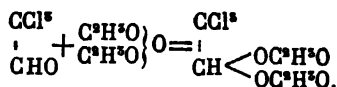
Action du chlorure d'acétyle sur l'alcoolate de chloral. — Il y a déjà réaction à froid, lorsqu'on verse du chlorure d'acétyle sur de l'alcoolate de chloral sec; on achève la réaction en chauffant au bain-marie avec un réfrigérant ascendant; il se dégage de l'acide chlorhydrique en abondance. On verse la masse refroidie dans l'eau, on ave, on dessèche sur du chlorure de calcium et on rectifie; on obtient de cette manière de l'alcoolate de chloral acétylé :



L'alcoolate de chloral acétylé est une huile limpide, incolore, d'une odeur agréable, rappelant celle du chloral chloracétylé; il bout à 198° (non corrigé). Sa densité à 11° = 1,327 (rapportée à l'eau à la même température); il est très-stable et n'est pas attaqué d'une manière appréciable par la lessive de potasse concentrée.

Il se forme en même temps que le produit qu'on vient de décrire, une autre matière en quantité assez notable; mais il n'a pas été possible de la purifier par la distillation fractionnée.

Action de l'anhydride acétique sur le chloral. — Lorsqu'on chauffe 150°, en tube scellé, du chloral anhydre et de l'anhydride acétique dans le rapport de leurs poids moléculaires, il y a combinaison :



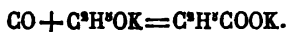
(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. IV, p. 963. — 1871, n° 18.

L'hydrate de chloral diacétylé rectifié constitue une huile limpide, non miscible à l'eau, bouillant de 221 à 222° (non corrigé). Sa densité à 11° = 1,422. Son odeur ressemble à celle de la combinaison décrite plus haut. La potasse est sans action sur lui à froid, mais à l'ébullition il se produit du chloroforme.

Un mélange d'acide acétique cristallisable et de chloral s'échauffe notablement en donnant un liquide qui, par une évaporation lente, abandonne de beaux cristaux. Lorsqu'on ajoute du chloral à de la triméthylamine et qu'on refroidit dans un mélange réfrigérant, on entend un sifflement, et les deux corps se combinent en une masse cristalline blanche. Ces cristaux sont facilement solubles dans l'alcool et l'éther, et cristallisent de leurs dissolutions en beaux grands prismes brillants, fusibles à 46-48°. Le chloral et la triméthylamine en vapeur forment des nuages épais, blancs, comme l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque.

Sur la formation de l'acide propionique au moyen de l'oxyde de carbone et de l'éthylate de potassium ou de sodium, par M. E. HAGEMANN (1).

L'auteur a constaté qu'il se forme de l'acide propionique par l'action de l'oxyde de carbone sur un éthylate alcalin :



Voici comment on opère : on dirige de l'oxyde de carbone desséché dans un matras renfermant 20 gr. de potassium ou de sodium dissous dans assez d'alcool absolu pour que la solution d'éthylate formée reste liquide à la température du bain-marie ; on remue constamment et on chauffe au bain-marie, au réfrigérant ascendant. Après vingt heures, on a constaté la formation d'acide propionique, mais en très-faible quantité seulement.

Lorsqu'on scelle de l'oxyde de carbone avec des solutions concentrées d'éthylate de potassium ou de sodium dans des ballons, et qu'on chauffe pendant trois à quatre heures au bain-marie, il est en grande partie absorbé. Comme il n'est pas possible d'éviter entièrement la présence de l'eau, et que de la potasse ou de la soude se produisent, il se forme toujours de l'acide formique. L'addition de l'oxyde de carbone s'effectue, semble-t-il, plus facilement à l'éthylate de potassium qu'à celui de sodium.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 877. — 1871, n° 16.

L'acide propionique, qui ne se forme jamais qu'en petite quantité, ne se produit, semble-t-il, que lorsque tout l'hydrate alcalin, qui est mélangé avec l'éthylate, a été transformé en formiate.

Aussi dans un essai, où l'oxyde de carbone n'avait traversé qu'un seul tube de chlorure de calcium, s'est-il produit plus d'acide formique que lorsque le gaz avait traversé plusieurs flacons laveurs remplis d'acide sulfurique concentré.

**Sur l'éther propargylique, par MM. C. LIEBERMANN
et O. KRETSCHMAR(1).**

L'éther propargylique obtenu par M. Liebermann, par l'action de la potasse alcoolique sur le tribromure d'allyle, se forme encore lorsqu'on fait agir ce même réactif sur la trichlorhydrine, le bromure de propylène chloré et le bromochlorure d'allyle, $C^3H^5Cl.Br^2$. Les auteurs viennent ajouter à ces substances le dichlorure d'isobutylène (glycide dichlorhydrique de M. Reboul) et le dibromure d'allylène. Ce même éther prend encore naissance dans l'action de l'hydrogène naissant sur son bibromure $C^3H^5Br^2.OCl^2H^2$.

Pour préparer l'éther propargylique, les auteurs emploient soit la trichlorhydrine, soit le tribromure d'allyle, et un excès d'une solution alcoolique de potasse aussi concentrée que possible; ils préfèrent le tribromure d'allyle, qui donne un rendement plus considérable. La réaction terminée, on distille; l'éther propargylique passe en premier lieu, et en essayant de temps en temps, avec une goutte de nitrate d'argent, le liquide qui distille, on arrive à un point où l'alcool possède encore l'odeur de l'éther, mais où il ne donne plus le précipité caractéristique. Mais il suffit de distiller cet alcool et de recueillir les premières potions pour obtenir de nouveau le précipité argentique. La recherche de l'éther propargylique avec le nitrate d'argent demande quelques précautions, car la combinaison cristallisée est un peu soluble dans l'alcool, dans l'eau et dans un excès de nitrate d'argent.

Les auteurs ajoutent goutte à goutte une solution de nitrate d'argent, non additionnée d'ammoniaque, à la solution alcoolique de l'éther; le mélange reste limpide pendant quelques moments, mais se trouble ensuite, surtout par l'agitation, et dépose des lamelles blanches de la combinaison argentique cristallisée. L'ammoniaque transforme ce corps dans la combinaison amorphe.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 230.

Pour isoler l'éther, on précipite le liquide distillé par le nitrate d'argent, on transforme la combinaison argentique cristallisée en combinaison amorphe, en ajoutant de l'ammoniaque, et on lave cette dernière avec de l'eau. La combinaison bien lavée est introduite dans une cornue, additionnée d'acide sulfurique étendu, et distillée. L'éther qui passe est séché et redistillé. Il bout à 80°; son analyse a donné des chiffres correspondant à la formule $C^2H^3.OC^2H^3$; densité de vapeur rapportée à l'hydrogène, 41,79 (Théor. 42,0). C'est un liquide mobile, d'une odeur pénétrante, plus léger que l'eau, dans laquelle il est peu soluble, miscible en toutes proportions dans l'alcool. Le brome se combine très-violemment avec l'éther propargylique sans dégager de l'acide bromhydrique, formant un composé :



qui est une huile plus lourde que l'eau. L'amalgame de sodium ne l'altère pas en solution aqueuse; en solution alcoolique, il enlève les deux atomes de brome et régénère l'éther propargylique.

La combinaison argentique cristallisée de l'éther propargylique renferme :



c'est donc une combinaison du corps amorphe et de nitrate d'argent; et, en effet, lorsqu'on la traite par l'ammoniaque, elle se transforme en composé amorphe, en même temps qu'il se sépare du nitrate d'argent. Il existe une combinaison analogue :



qu'on obtient en précipitant une solution ammoniacale de chlorure d'argent par l'éther propargylique. L'ammoniaque, à la longue, lui enlève du chlorure d'argent.

La combinaison cuivrique de l'éther propargylique se précipite par addition de chlorure cuivreux ammoniacal à la solution de l'éther; c'est un corps jaune renfermant :



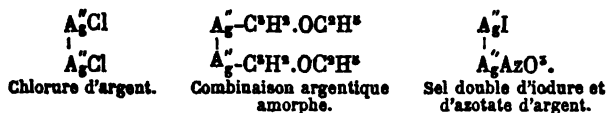
Avec le chlorure cuivreux, non additionné d'ammoniaque, on obtient également un précipité, mais il n'a pas été étudié.

La composition des sels doubles indiqués plus haut, et l'analogie des réactions des sels d'argent et cuivreux vis-à-vis de l'acétylène, de l'allylène, de l'éther propargylique et de combinaisons analogues, amènent les auteurs à admettre la diatomicité de l'ar-

gent ($\text{Ag}=108$), idée émise déjà par M. Wislicenus et basée sur l'existence de certains sels doubles :

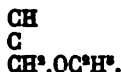


On aurait donc les formules suivantes, correspondant à celles du cuprosum :

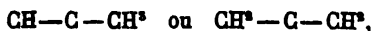


La diatomicité de l'argent rapproche, il est vrai, cet élément du mercure et du cuivre, avec lesquels il a beaucoup d'analogie, et fait comprendre la composition de certains sels doubles, mais en laisse un grand nombre inexpliqués. D'un autre côté, elle est en contradiction avec l'isomorphisme des sels d'argent et de potassium ou de sodium. Nous croyons donc qu'il n'y a pas lieu d'adopter la diatomicité de l'argent admise par les auteurs, d'autant plus que la constitution des sels doubles n'est pas encore connue.

La constitution de l'éther propargylique est représentée par la formule :



Mais les auteurs ont obtenu cet éther par l'action de la potasse alcoolique sur le dibromure d'allylène, mode de formation qui est en contradiction avec cette formule. L'allylène, se formant par l'action du sodium sur le chlorure d'acétone bichloré, ne peut avoir qu'une des formules suivantes :



dont la première est admise généralement, car elle fait apparaître l'allylène comme homologue de l'acétylène. Or, un dibromure d'un carbure de cette constitution ne peut pas fournir un corps de la formule de l'éther propargylique. Cependant il ne faut pas attribuer trop d'importance à ces faits, car des transformations moléculaires ne sont pas impossibles dans ces réactions.

Sur deux nouvelles combinaisons azotées de la lactose,
par M. B. SACHSSE (1).

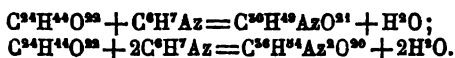
Lorsqu'on chauffe une partie de lactose avec deux parties d'ani-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 834. — 1871, n° 15.

line, celle-ci se dissout en donnant d'abondantes écumes, sans qu'il y ait de dégagements gazeux ; on a soin de remuer sans cesse et de ne pas chauffer trop longtemps. Dès que les écumes tendent à disparaître, on cesse de chauffer et on ajoute avant refroidissement complet un égal volume d'alcool absolu. On filtre ; dans le filtre se dépose une masse cristallisée compacte, qu'on lave avec de l'alcool et qu'on comprime entre des doubles de papier buvard. On lave deux fois avec de l'éther bouillant et environ trois fois avec de l'alcool absolu, on filtre à chaud, on comprime de nouveau et on fait dissoudre dans une petite quantité d'eau bouillante ; on filtre et on ajoute cinq à six volumes d'alcool absolu, ensuite une grande quantité d'éther, et on abandonne le liquide au repos. Au bout de quelque temps, il se dépose des aiguilles cristallines d'un blanc éclatant. On filtre et on ajoute encore de l'éther qui détermine un nouveau dépôt de cristaux. En opérant de la sorte, 30 gr. de lactose fournissent de 8 à 10 gr. de produit. C'est, suivant des circonstances non encore déterminées, un mélange de deux corps, ou l'un ou l'autre seul. Ils ont pour composition :



Leur formation s'explique par les deux équations suivantes :



Ils sont facilement solubles dans l'eau, très-peu solubles dans l'alcool absolu, presque insolubles dans l'éther. Ils réduisent une solution d'oxyde de cuivre alcaline. Si on ajoute du brome à leur solution aqueuse, celui-ci disparaît à l'instant.

D'autres corps analogues, tels que la glucose et la mannite, se dissolvent facilement dans l'aniline.

Recherches sur les acides valérianiques de diverses origines,
par MM. E. EBLENMEYER et C. HELL (1).

Après avoir rappelé tous les travaux publiés sur l'acide valérianique et sur les réactions qui lui donnent naissance, les auteurs arrivent à l'étude détaillée de chacun des acides valérianiques produits par ces réactions et de l'acide valérianique retiré de la racine de valériane. Nous devons, pour le détail des expériences, renvoyer le lecteur au Mémoire original.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLX, p. 257. — Décembre 1871.

Acide dérivé du cyanure d'isobutyle. L'alcool butylique de fermentation, qui a servi de point de départ, bouillait entre 103° et 105°. Il fut transformé en iodure bouillant à 117,5-118° (pression de 715^{mm}). Densité à 0°=1,6433; à 10°=1,6278; à 20°=1,6114, rapportée à celle de l'eau à 4°. Le cyanure d'isobutyle, obtenu par l'action de 98 gr. de CyK sur 300 gr. de cet iodure, en présence d'alcool, au bain-marie, bouillait à 126-128° (pression de 714^{mm}); sa densité, rapportée à celle de l'eau à 4°, a été trouvée : à 0°=0,8226; à 10°=0,8146; à 20°=0,8060.

Le cyanure d'isobutyle fut transformé en acide valérianique (isobutyle-formique) par l'action de la potasse alcoolique. Cet acide est inactif sur la lumière polarisée. Le sel d'argent cristallise en aiguilles dendritiques ou en lamelles tricliniques brillantes. Le sel barytique cristallise en prismes étroits ou en grandes lames appartenant au système triclinique; ces cristaux sont anhydres.

Voir le tableau suivant pour les autres propriétés de l'acide et de ses sels d'argent et de baryte.

Acide de la racine de valériane. L'acide brut bouillait de 180 à 185°, et après distillation fractionnée à 172° (non corrigé), la rotation exercée sur la lumière polarisée par une colonne de 50^{cm} a été de 5°; mais le même acide, séparé de son sel barytique, s'est trouvé tout à fait inactif. Son sel d'argent ressemble à celui de l'acide précédent. Son sel barytique est en aiguilles ou en lamelles anhydres. (M. Chancel et M. Stahlmann ont décrit ce sel avec 2H²O.)

Acide dérivé de l'alcool amylique. Les deux alcools amyliques, actif et inactif, ont été séparés l'un de l'autre par la méthode de M. Pasteur, fondée sur la solubilité des amylsulfates de baryte; celui de l'alcool actif est 2 1/2 fois plus soluble que l'autre. L'alcool amylique inactif bouillait à 129-130°, 1 (714,8^{mm}); densité à 0°=0,8244; à 15°=0,8144; à 21°,5=0,8102. Le meilleur rendement en acide valérianique se produit lorsqu'on oxyde cet alcool par une solution à 5 p. 0/0 d'acide chromique, qu'on fait agir à l'ébullition dans un ballon adapté à un réfrigérant ascendant. L'acide obtenu est complètement inactif après qu'on l'a purifié en passant par le sel de baryte. Les propriétés de cet acide et de ses sels sont très-rapprochées de celles des deux acides précédents.

L'acide actif préparé par l'alcool amylique actif présente pourtant, à part son pouvoir rotatoire, quelques différences. Le sel de baryte notamment est incristallisable et extrêmement soluble. La

séparation des deux acides valérianiques, actif et inactif, par les sels de baryte, exige de grandes quantités de matière; cette méthode peut cependant servir à purifier ces acides l'un de l'autre; cette séparation est très-difficile par distillation fractionnée, l'acide actif ne passant qu'à 1°,5 au-dessous de l'acide inactif; la différence n'est pas de 5°, comme l'avait annoncé M. Podler; néanmoins, c'est ainsi que les auteurs les ont séparés.

Lorsqu'on oxyde de l'alcool amylique de fermentation par l'acide chromique, l'alcool actif est oxydé d'abord; néanmoins, il n'est pas possible, par ce moyen non plus, d'obtenir les acides actif et inactif nettement séparés l'un de l'autre.

Acide valérianique de la leucine. Cet acide, qui représente l'acide valérianique formé par l'oxydation des matières albuminoïdes, se rapproche de l'acide actif, dérivé de l'alcool amylique. La leucine (inactive) fut oxydée par un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique. Les principales propriétés de l'acide obtenu sont consignées dans le tableau ci-contre.

L'acide de la première colonne est l'acide normal qui a été décrit par MM. Lieben et Rossi.

Oxydation des acides valérianiques actif et inactif. Cette oxydation a été effectuée par une solution concentrée de bichromate dans de l'acide sulfurique étendu de 2 volumes d'eau. Le produit distillé ne renfermait que de l'acide inattaqué et de l'acide acétique, sans traces d'acide butyrique. La nature des produits est donc la même dans les deux cas. D'après la quantité d'acide carbonique produit (123 p. 0/0), l'acide inactif s'oxyderait d'après l'équation

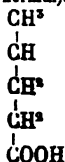


qui exige 129,3 p. 0/0 d'acide carbonique. Quant à l'acide actif, il a fourni 93,7 à 102,8 p. 0/0 CO^2 , quantité qui ne permet pas de tirer une conclusion relativement à la constitution de cet acide valérianique, qui est probablement l'acide méthyléthylacétique.

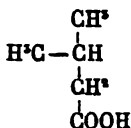
	ACIDE valérianique normal.	ACIDE DÉRIVÉ					DE LA LÉUCINE.
		DU CYANURE d'isobutyle.	DE LA RACINE de valériane.	DE L'ALCOOL AMYLIQUE			
				INACTIF.	ACTIF.		
Point d'ébullition	184—185° corrigé (736 ^{mm}).	172,6 à 174° cor- rigé (722 ^{mm} ,5)	173,2 à 174°,3 cor- rigé (718 ^{mm} ,3)	174°,5 corrigé (721 ^{mm})	172,5—173°5 cor- rigé (721 ^{mm})	168—171° non corrigé (720,8°)	
Densité (eau à 4° = 1)	à 0° = 0,9577 à 20° = 0,9415	à 0° = 0,9471 à 19°,7 = 0,9307	à 0° = 0,9465 à 18°,8 = 0,9309	à 0° = 0,9296 à 20°,2 = 0,9465	à 0° = 0,9507 à 19°,5 = 0,9343	— —	
Polarisation	0	0	0	0	48°,7	17°	
Solubilité du sel d'argent dans 100 p. d'eau	—	0,185 à 21°	0,186 à 20°	0,185 à 20°,5	0,195 à 22°	0,191 à 21°	
Cristallisation du sel bary- tique.		cristallises facilement sans eau de cristallisation.					incristallisable.
Solubilité du sel barytique dans 100 p. d'eau	16,906 p. à 10°	49 p. à 22°	46 p. à 18°	48,4 p. à 18°		paraît être soluble en toutes proportions.	
Solubilité du même dans 100 p. d'alcool absolu		3,3 p. à 19°,5	2,7 p. à 19°,5	3,5 p. à 19°,5			
Acide carbonique dégagé par l'oxydation.			123,4 p. 100.	120,4 p. 100	93,7 à 102,8 p. 100		

D'après les connaissances actuelles, il peut exister quatre acides butylformiques différents ; mais les expériences ci-dessus ne permettent pas encore d'assigner à chacun des acides décrits ci-dessus la formule qui lui convient. Les acides possibles sont :

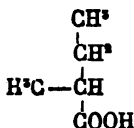
Acide propylacétique normal (valérianique normal).



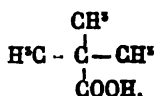
Acide pseudopropylacétique (valérianique inactif).



Acide méthyléthylacétique.

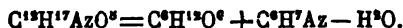


Acide triméthylacétique.



Sur l'action de l'aniline sur les hydrates de carbone,
par **M. H. SCHIFF** (1).

Lorsqu'on chauffe du glucose anhydre avec son poids d'aniline, il se dissout, et par le refroidissement on obtient une masse jaune foncé vitreuse, que l'eau et les acides étendus scindent en glucose et aniline. Débarrassée par la benzine de l'excès d'aniline qu'elle contient, elle renferme :



L'aniline réagit beaucoup plus difficilement sur le sucre de canne ; ce n'est que vers 200 à 220° que la réaction a lieu, en même temps que le sucre se convertit en caramel.

Le caramel préparé vers 220° et contenant $\text{C}^{12}\text{H}^{16}\text{O}^8$, se dissout à 200° dans l'aniline. En distillant l'excès de la base et en traitant le résidu par l'éther, on obtient une substance brune floconneuse, soluble dans l'acool, insoluble dans l'eau. Le charbon animal ne la décolore pas, mais en retient une certaine quantité. Elle renferme :



et l'équation suivante explique sa formation :



Ce corps est fusible et se fige par le refroidissement en une masse vitreuse. Sa solution alcoolique additionnée d'acide chlorhydrique donne avec le chlorure de platine un précipité jaune, amorphe, dont la composition correspond sensiblement à la formule :



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 908. — 1871, n° 17.

L'amidon chauffé à l'ébullition avec de l'aniline est converti en dextrine. La dextrine et la gomme ne s'attaquent que difficilement par l'aniline, en donnant des masses visqueuses non étudiées.

La glycérine n'est pas altérée à 200° par l'aniline, mais les chlorhydrines fournissent des anilides basiques, dont l'étude n'est pas achevée.

Sur l'action de l'éther nitreux sur la benzamide,
par MM. V. MEYER et O. STUEBER (1).

Lorsqu'on ajoute de la benzamide à de l'alcool absolu presque entièrement saturé par de l'acide nitreux bien desséché, il s'établit une réaction légère accompagnée d'un faible dégagement gazeux ; mais si on chauffe en tube scellé à 120° environ, la réaction est achevée au bout de peu de temps ; il se forme de l'azote en abondance et le contenu du tube est limpide, un peu coloré en brun ; versé dans l'eau, il fournit une huile, qui a tous les caractères du benzoate d'éthyle. La réaction peut être exprimée par l'équation



Si le phénomène était analogue à celui qui a lieu lorsqu'on décompose l'aniline par l'éther nitreux, on aurait dû avoir :



Sur la tribromaniline, par M. O. STUEBER (2).

Lorsqu'on ajoute par petites portions de la tribromaniline obtenue par l'action du brome sur le chlorhydrate d'aniline, à de l'alcool saturé d'acide nitreux, il s'établit une réaction à froid ; si on chauffe, il se dégage des torrents d'azote et d'aldéhyde, et pendant le refroidissement, il se dépose en abondance de longues aiguilles brunes soyeuses de benzine tribromée. On obtient encore une certaine quantité de produit en filtrant, ajoutant de l'eau et concentrant ; il n'est pas possible d'enlever la matière colorante au moyen de nouvelles cristallisations ; mais en distillant et en faisant cristalliser la matière volatilisée dans l'alcool bouillant, on obtient des aiguilles déliées d'un blanc éclatant, fusibles à 118°,5 peu solubles dans l'alcool froid ou bouillant.

La benzine tribromée se sublime déjà lentement à la tempéra-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 962. — 1871, n° 18.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 961. — 1871, n° 18.

ture du bain-marie en larges aiguilles blanches ressemblant à de l'acide benzoïque sublimé; elle diffère de celle qui est fusible à 44°, et qui est la seule que l'on ait décrite jusqu'à ce jour.

Sur la substitution des amides aromatiques,
par MM. V. MEYER et O. STUEBER (1).

Les auteurs ont préparé de la dibromaniline par le procédé ordinaire, en agitant de l'acétanilide pure délayée dans l'eau avec quatre atomes de brome et en décomposant la dibromacétanilide ainsi obtenue par une dissolution alcoolique de potasse. On a ajouté la dibromaniline à de l'alcool saturé presque complètement d'acide nitreux; la réaction commence à froid et s'achève à chaud, il se dégage de l'azote et de l'aldéhyde, et la liqueur se colore en rouge brun foncé; l'eau précipite une huile foncée dans le liquide refroidi; on la sépare de la résine qui se forme en même temps en la distillant avec de la vapeur d'eau, on dessèche et on rectifie. C'est de la benzine dibromée liquide, $C^6H^4Br^2$; elle est incolore, a l'odeur agréable des benzines bromées et bout à 215° (non corrigé) environ; elle ne se concrète pas à - 28°.

Cette benzine dibromée diffère de la modification solide fusible à 89°; de plus la dibromaniline que MM. Riche et Bérard ont préparée avec la benzine dibromée solide est différente de la dibromaniline ordinaire. Il n'a pas été possible de méthyler la benzine dibromée liquide par le procédé de M. Fittig. Deux auteurs déjà ont indiqué l'existence d'une benzine dibromée liquide, ce sont M. Griess (2) et M. Riese (3).

Si on ajoute la benzine dibromée des auteurs à de l'acide nitrique très-fumant (acide fumant rouge du commerce, décoloré au moyen d'un courant d'air), il n'y a pas d'action appréciable; à chaud, elle se dissout et par le refroidissement il se dépose de belles aiguilles groupées concentriquement, dont le nombre augmente si l'on ajoute de l'eau; on les purifie en faisant cristalliser dans l'alcool bouillant; à l'état pur ce dérivé mononitré constitue de fines aiguilles enchevêtrées, brillantes, d'un jaune clair, fusibles à 60-61°. La benzine dibromée des auteurs présente des propriétés en certains points différentes de celle de M. Riese; l'action de l'acide

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, p. 956. — 1871, n° 18.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. IX, p. 61.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. XII, p. 394.

nitrique et le point de fusion des produits nitrés ne sont pas les mêmes; mais leurs points d'ébullition ainsi que la forme des produits nitrés s'accordent.

Les auteurs n'ont pas réussi à nitrer la nitraniline. Elle réagit énergiquement sur le chlorure d'acétyle en donnant une masse solide qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. La nitracétanilide ainsi obtenue forme des lamelles brillantes d'un jaune clair, fusibles à 141-143°. Il n'a pas été possible de la nitrer.

CHIMIE ANIMALE.

Faits pour servir à l'analyse de l'urine,
par M. SALKOWSKY (1).

Dans le dosage de l'urée par la méthode de Liebig, l'auteur ajoute quelques gouttes d'acide azotique à l'urine, purifiée par la baryte, de manière à la rendre très-légèrement acide; il introduit ensuite la solution mercurique, jusqu'à formation d'un trouble persistant. Ce n'est que la quantité de solution d'azotate de mercure employée à partir de ce moment jusqu'à précipitation complète, qu'il considère comme correspondant à l'urée contenue dans la liqueur.

L'auteur a trouvé que l'acide chlorhydrique ne précipite pas totalement l'acide urique de l'urine, que par conséquent tous les dosages faits d'après cette méthode sont inexacts. Il s'en est assuré de la manière suivante : De l'urine, dont on avait séparé l'acide urique par addition d'acide chlorhydrique, a été sursaturée par l'ammoniaque, filtrée après douze à vingt-quatre heures et précipitée par l'azotate d'argent. Le précipité lavé est décomposé par l'hydrogène sulfuré, le liquide est chauffé à l'ébullition pendant quelque temps, filtré bouillant et évaporé. Le résidu additionné d'acide chlorhydrique a fourni de l'acide urique, dont la pureté a été constatée par la combustion. Voici quelques résultats obtenus :

Précipité par HCl.	Précipité par l'argent.	Total.
0,031 p. 100	0,035 p. 100	0,066
0,036 »	0,025 »	0,061
0,029 »	0,027 »	0,056.

(1) *Archiv für pathologische Anatomie*, etc., t. LII, p. 58. — *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. X, p. 248.

D'après ces chiffres, l'acide chlorhydrique ne précipiterait qu'environ la moitié de l'acide urique. Ce résultat, à cause de son importance, devra encore être vérifié par de nouvelles analyses.

En précipitant par un sel d'argent, on ne trouve même pas, d'après l'auteur, la totalité de l'acide urique ; car le précipité argentique perd un peu d'acide urique, lorsqu'on le lave, et une petite quantité d'argent se trouve réduite. De plus, la décomposition complète du sel d'argent par l'hydrogène sulfuré est très-difficile et les eaux de lavage de l'acide urique en entraînent une petite quantité.

Sur la présence du glucose dans l'urine normale,
par M. HUIZINGA (1).

Pour chercher le glucose dans l'urine, l'auteur se sert des acides tungstique et molybdique. Lorsqu'on fait bouillir le tungstate de sodium avec un liquide renfermant du glucose et additionné d'un peu de potasse et qu'on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique, la liqueur prend une belle coloration bleue, qu'un excès d'acide fait disparaître. L'acide molybdique se comporte d'une manière analogue, seulement la couleur bleue est plus stable en présence de l'acide chlorhydrique. On acidule la liqueur avec de l'acide chlorhydrique, on ajoute du molybdate d'ammonium, et l'on fait bouillir : si la solution renferme du glucose, elle se colore en bleu. La réaction est moins sensible que celle de Trommer ; mais lorsqu'on opère sur 50 cc. de liquide, elle permet de déceler encore 1/10000 de sucre. En présence de l'acide phosphorique, le liquide prend une coloration verdâtre ; mais à mesure que le phosphomolybdate d'ammonium se dépose, la teinte passe au bleu. L'acide molybdique est réduit de même par la matière colorante de l'urine, par l'indican et par l'acide urique. L'auteur précipite ces substances de l'urine par le nitrate mercurieux, filtre et enlève le mercure par le chlorure de sodium. L'urine ainsi purifiée est ordinairement incolore, ou peut être décolorée complètement par un peu de charbon animal ; on y recherche directement le glucose.

Par cette réaction, l'auteur a *toujours* pu déceler la présence du glucose dans l'*urine normale* de l'homme, du chien et du lapin.

L'urine débarrassée par le sous-acétate de plomb, de glucose,

(1) *Archiv der Physiologie*, t. III, p. 496. — *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. X, p. 250.

d'indican, d'acide urique et de matière colorante, réduit encore la solution cuivrique, l'acide picrique et les acides tungstique et molybdique en solution alcaline, tandis qu'elle est sans action sur l'acide molybdique en solution acide. L'auteur en conclut que l'urine contient, à côté des matières citées, d'autres substances réductrices inconnues, mais qui n'influent pas sur la réaction employée par lui, et que le glucose est la seule substance connue de l'urine qui réduise l'acide molybdique en solution acide. Les matières non précipitables par le sous-acétate de plomb se transforment, après vingt-quatre heures (seules ou en présence de levûre), en substances qui réduisent l'acide molybdique en solution acide.

L'auteur est aussi arrivé à démontrer l'existence du sucre dans l'urine normale, en le transformant par fermentation en alcool et en constatant la présence de ce dernier par la réaction de M. Lieben. L'urine purifiée par le nitrate mercurieux est évaporée aux trois quarts au bain-marie, neutralisée et mise en contact pendant deux jours avec de la levûre. Le liquide fermenté (environ 500 cc.) est soumis à la distillation, et les premières portions (5 à 10 cc.) sont traitées par l'iode et la potasse. L'auteur a toujours obtenu ainsi de l'iodoforme.

M. Neubauer a répété les expériences de l'auteur, mais il n'est pas arrivé à des résultats démontrant avec une sûreté absolue l'existence du sucre dans l'urine normale. L'urine purifiée, comme l'indique l'auteur, lui a donné avec l'acide molybdique une réaction bien plus forte qu'une dissolution de glucose qui en renfermait beaucoup plus que l'urine ne peut en contenir. Si l'on considère que la réaction avec l'acide molybdique n'est relativement pas très-sensible, et qu'il faut des quantités très-grandes de solution d'azotate mercurieux pour précipiter l'urine complètement, que par suite l'urine purifiée est très-étendue, il est très-probable que l'urine contient des matières inconnues non précipitables par le sel mercurieux, autres que le glucose, qui réduisent l'acide molybdique en solution acide.

Recherche de l'albumine dans l'urine, par M. ALMÉN (1).

L'auteur a étudié les différents procédés de recherche de l'albumine dans l'urine, et est arrivé aux résultats suivants : Pour précipiter l'albumine par l'acide acétique, il convient d'employer

(1) *Neues Jahrbuch für Pharmacie*, t. XXXIV, p. 215. — *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. x, p. 253.

reduit et
gestique
action
it que
es red
mple
l'urine
es non
ent, m
subst
cre de
Liebe
is que
urs ne
nis à
ées p
forme
nais
i albe
urine
diqu
e qu
ent
re
nais
te-
de
si-
C

tout au plus 2 gouttes par 15 cc. d'urine. Dans le cas de l'acide nitrique, on peut en ajouter 0,5 cc. pour 15 cc. d'urine. Ces deux méthodes permettent de déceler la présence de 0,2 p. d'albumine dans 1000 p. d'urine. L'emploi de l'acide nitrique doit être préféré.

La méthode de M. Heller, qui consiste à superposer l'acide azotique d'une couche d'urine, est plus sensible. Elle accuse encore 0,05 p. d'albumine dans 1000 p. d'urine.

L'essai au tannin est encore plus sensible. L'auteur se sert d'une dissolution de 2 p. de tannin dans 100 p. d'alcool faible, et en ajoute à l'urine environ $\frac{1}{4}$ de son volume. L'urine normale n'est généralement pas précipitée dans ces conditions. Si on opère avec une urine concentrée et riche en urates, ces derniers sont quelquefois précipités. Mais comme les urates sont solubles à chaud, il est très-facile de les distinguer de l'albumine.

Sur la recherche de la santonine dans l'urine,
par M. C. SCHMIDT (1).

L'urine sécrétée après l'usage de la santonine présente l'aspect d'une urine renfermant des matières colorantes de la bile; elle donne avec le sucre et l'acide nitrique la réaction de l'urine biliaire. L'urine rendue après l'usage de la santonine donne avec la potasse une réaction très-caractéristique : elle se colore en rouge-cerise ou rouge-cramoisi, suivant la proportion de santonine prise. Cette coloration ne se détruit pas à la longue; les acides la font disparaître, mais une addition d'alcali la produit de nouveau.

L'urine colorée en rouge par la potasse ne laisse passer que les rayons rouges, orangés et jaunes; en solution très-étendue, elle absorbe les rayons du centre du spectre, et laisse passer les rayons rouges et bleus.

Pour isoler la matière colorante, l'auteur précipite l'urine d'abord avec de l'acétate neutre de plomb, neutralise la liqueur filtrée, et ajoute du sous-acétate de plomb aussi longtemps qu'il se forme un précipité. Ce précipité, qui est jaune, est lavé et décomposé par l'acide sulfurique et l'alcool, et l'excès d'acide sulfurique est enlevé par l'eau de baryte. La solution ainsi obtenue présente les réactions décrites. Ce produit coloré paraît être un acide faible, qui se forme par oxydation de la santonine dans l'économie. Car,

(1) *Centralblatt für die medicinischen Wissenschaften*, p. 894, 1870. — *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. x, p. 254.

lorsqu'on fait bouillir la santonine pulvérisée avec de l'acide nitrique, le liquide prend une couleur verdâtre, que la potasse fait passer au rouge-orangé

Sur l'oxydation de quelques combinaisons aromatiques dans l'organisme, par M. de NENCKI (1).

1. *Saligénine*. — L'auteur prenait 5 à 7 gram. de saligénine par jour, et précipitait l'urine sécrétée dans les 48 heures, incomplètement, avec de l'acétate de plomb. Le liquide filtré a été évaporé, le résidu repris par l'alcool absolu, et l'extrait alcoolique concentré. Le résidu cède à l'éther, en présence d'un peu d'acide sulfurique, une matière cristallisant en aiguilles, qui n'est autre que l'acide *salicylurique*, $C^9H^8AzO^4$. L'acétate de plomb précipite de l'acide salicylique. Les dernières portions d'acide salicylurique sont recueillies 40 heures après la prise de la saligénine.

2. *Acide phtalique*. — D'après MM. Schultzen et Graebe, cet acide se transforme dans l'organisme en un acide azoté excessivement peu soluble. L'auteur n'est arrivé qu'à des résultats négatifs; l'urine d'un chien auquel il avait donné 1,5 gram. d'acide phtalique lui a fourni de l'acide phtalique non altéré.

3. *Tyrosine*. — L'auteur a donné à des chiens jusqu'à 20 grammes de tyrosine, mais il n'a pu trouver dans l'urine ni d'acide hippurique, ni d'autre acide aromatique. L'urine et les excréments étaient au contraire très-riches en tyrosine. Cette substance a traversé l'organisme sans s'altérer.

4. *L'acide ménaphthoxylique* n'éprouve pas de transformation.

5. *Acide benzoïque*. — L'urine d'un homme qui avait pris en deux jours 30 gram. de benzoate de sodium ne contenait que de l'acide hippurique; mais lorsqu'on augmentait la dose à 20 gram. par jour, l'urine renfermait en même temps de l'acide benzoïque non altéré.

Sur l'élimination des sels alcalins par l'urine, par M. SALKOWSKY (2).

L'auteur a fait des recherches sur l'élimination des sels alcalins par l'urine, et est arrivé aux résultats suivants :

(1) *Archiv für Anatomie und Physiologie*, p. 399, 1870. — *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. x, p. 376.

(2) *Centralblatt für die medicinischen Wissenschaften*, p. 289, 1871. — *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. x, p. 378.

1. L'urine est la seule sécrétion qui, dans des conditions normales, élimine des quantités notables de sels alcalins.

2. Dans des conditions de nourriture normale, la proportion de la soude éliminée dépasse toujours celle de la potasse.

3. Pendant l'accès de fièvre, l'inverse a lieu, la soude est en beaucoup plus petite quantité que la potasse ; elle disparaît même souvent presque entièrement.

4. La quantité absolue de potasse sécrétée pendant la fièvre est trois, quatre, dans certains cas même sept fois plus grande que pendant l'apyrexie.

5. Il est extrêmement probable que les sels de soude, dans certaines maladies sont retenus dans l'organisme, tandis qu'il n'en est pas de même des sels de potasse.

6. Dans le typhus, les sels alcalins sont éliminés pour la plus grande partie par les excréments.

7. On peut admettre que l'échange pendant l'accès de fièvre se fait principalement dans les tissus, dont les cendres sont riches en potasse.

Recherches sur le sang dans la leucémie,

par M. E. REICHARDT (1).

L'auteur a constaté, dans le sang d'un malade atteint de la leucémie, la présence de la gélatine (0,41 p. pour 100 p. de sang), de l'hypoxanthine (0,18 p. 100), de petites quantités d'acide formique, mais pas d'acide lactique, et enfin d'un corps azoté, mais exempt de soufre, soluble dans l'alcool. Cette substance est identique avec le produit obtenu par M. Theile (2), par la décomposition de la vitelline ou de l'albumine par la potasse.

L'auteur propose pour ce composé, qui paraît être analogue au glyocolle, le nom d'*albucaline*.

Le rapport des globules blancs et rouges était pour le sang étudié de 1 : 2,66.

L'urine du malade contenait l'urée et l'acide urique en proportions à peu près normales, mais il était exempt d'hypoxanthine.

(1) *Archiv der Pharmacie*, t. CXCv, p. 142. — *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. x, p. 379.

(2) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. x, p. 154.

Sur le dosage du sucre dans l'urine, par M. MALY (1).

Lorsqu'on essaye de doser au moyen de la liqueur Fehling le sucre dans une urine qui n'en renferme qu'une faible proportion, on observe bien une réduction de l'oxyde cuivrique, mais la précipitation de l'oxydure de cuivre n'a pas lieu, ou s'il y a précipitation d'une petite quantité d'oxydure, celui-ci ne possède pas la couleur rouge ou orangé, mais est d'un vert sale. L'auteur a cherché à étudier les causes de ce phénomène.

La réaction de Trommer est très-sensible; elle permet de déceler encore 1 milligramme de glucose dans 5 cc. d'eau pure.

En opérant avec de l'urine normale et une solution de sucre pur, l'auteur a trouvé que 5 cc. d'urine peuvent suffire pour masquer dans certains cas la présence de 0,1 gramme de glucose. Les urines pathologiques suivantes se comportaient d'une manière analogue : péricardite, insuffisance aortique, emphysème pulmonaire, tuberculose, myélite et exsudation pleurale, pérityphlite, tumeur de la rate. L'urine d'un homme atteint du tremblement alcoolique masquait beaucoup moins la réaction de Trommer. L'auteur a étudié ensuite l'action de différentes substances sur la précipitation de l'oxyde cuivreux dans la réaction de Trommer. L'urée, les acides urique, lactique, oxalique, parabanique, la taurine, le glyocolle et l'alloxane n'influent pas sur la réaction. Les sels ammoniacaux d'après les expériences de l'auteur sont, contrairement à ce qu'on admet généralement, sans influence; ainsi un liquide qui renfermait 0,005 gr. de glucose et 0,06 gr. de sel ammoniacal donnait encore avec la solution cuivrique un précipité d'oxydure très-marqué. L'éthylamine ne masque pas davantage la réaction de Trommer. D'après l'auteur la créatinine empêche la précipitation de l'oxyde cuivreux; une molécule de créatinine tient environ une molécule d'oxydure en dissolution; il paraît se former une combinaison des deux substances, que la potasse ne décompose pas. Mais comme l'urine normale ne renferme environ que 0,067 p. 100 de créatinine, celle-ci ne peut pas être la cause unique du retard dans la précipitation de l'oxyde cuivreux. L'auteur a trouvé que l'urine contient en effet encore d'autres matières douées de la même propriété et qui peuvent être enlevées à l'urine par le charbon animal. Dans de l'urine décolorée par ce moyen l'auteur a pu déceler une quantité de cui-

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. x, p. 382.

vre 3 à 4 fois plus petite que dans l'urine primitive. Parmi les matières que le charbon animal enlève à l'urine il faut citer l'acide oxalurique et les matières colorantes; l'influence de ces dernières sur la réaction est bien plus grande que celle de la créatinine.

L'oxyde cuivreux maintenu en dissolution dans l'urine peut être en partie précipité par l'oxyde de zinc; si la réaction de Trommer a donné un résultat négatif, on jette dans le liquide chaud une pincée d'oxyde de zinc, l'on chauffe de manière à diviser une partie de l'oxyde dans la solution et on laisse déposer. Il se forme alors au-dessous du dépôt blanc d'oxyde de zinc un anneau coloré en jaune par l'oxydure de cuivre.

L'auteur conseille donc, avant de faire un dosage de sucre, de traiter l'urine pendant une heure par le charbon animal; et si on obtient un résultat négatif, de faire la réaction avec l'oxyde de zinc.

Sur des cristaux du sang, par M. W. PREYER (1).

Lorsqu'on ajoute à une solution aqueuse de sang, débarrassée au moyen de l'azotate d'argent du chlore qu'elle contient, ou à une solution aqueuse d'hémoglobine, son volume d'éther et très-peu d'acide acétique, la couche éthérée prend rapidement une coloration bronzée. Elle montre alors quatre bandes d'absorption : entre C et D, plus près de C; entre D et E (très-faible); près d'E (large), et enfin entre E et F (forte). Les extraits éthérés du sang préparés en présence des acides oxalique, phosphorique et azotique, et l'extrait du sang obtenu avec de l'alcool renfermant de l'acide sulfurique, donnent les mêmes bandes d'absorption.

L'auteur est parvenu à isoler la matière qui produit ce spectre d'absorption, en évaporant très-lentement l'extrait éthéré en présence de l'acide acétique et en plaçant le résidu sous une cloche à côté de la potasse. On obtient ainsi des cristaux microscopiques sous forme d'aiguilles pointues, souvent courbées et quelquefois groupées en étoiles. Les cristaux sont biréfringents et plus volumineux que tous les autres cristaux du sang. Ils sont insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, mais la potasse et l'acide acétique les dissolvent aisément. On peut les faire cristalliser dans ce dernier dissolvant. L'auteur propose pour cette substance, qui diffère de l'hémine et de l'hématoidine, le nom d'hématoine.

(1) *Centralblatt für die medicinischen Wissenschaften*, p. 51, 1871. *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. x, p. 246.

CHIMIE APPLIQUÉE.

Préparation de l'argent pur, par M. GRAEGER (1).

On dissout l'alliage de cuivre et d'argent dans l'acide nitrique; on chauffe la solution et on la neutralise par un lait de craie (exempt de chlorure); on porte à l'ébullition et l'on continue l'addition de craie jusqu'à ce que la solution soit incolore. Pour plus de certitude, on en dépose une goutte sur du papier à filtrer, à côté d'une goutte de cyanure jaune : les deux gouttes, en se rencontrant, ne doivent plus donner de coloration rouge; on laisse ensuite déposer, on filtre et on lave le dépôt. En faisant de nouveau bouillir la solution et en continuant l'addition de craie, on précipite peu à peu tout l'argent à l'état de carbonate; comme cette dernière opération est longue, il vaut mieux remplacer la craie par du carbonate de soude. Le précipité bien lavé est séché et soumis à la calcination. Il reste finalement de l'argent réduit, d'un blanc gris, mélangé de carbonate de chaux qu'on enlève par une digestion avec l'acide chlorhydrique étendu. L'argent peut ensuite être transformé en azotate ou fondu avec du borax et un peu de nitre. Ce procédé de séparation est très-rigoureux.

Dans une seconde note, l'auteur spécifie avec plus de netteté la limite entre la précipitation du cuivre et celle de l'argent; dans la première il se produit un dégagement d'acide carbonique, ce qui n'a pas lieu lorsque l'argent se précipite. Au surplus, si l'on ne dépasse pas la température de 75 à 90°, le cuivre seul est précipité, et la fin de sa précipitation est annoncée par la cessation de dégagement d'acide carbonique.

Sur l'essai des manganèses, par M. E. LUCK (2).

La méthode de MM. Fresenius et Will, employée très-fréquemment pour l'analyse des peroxydes de manganèse, ne donne pas toujours des résultats concordants. L'auteur cherche la cause de ce fait dans l'oxydation plus ou moins complète de l'oxyde ferreux contenu dans les manganèses naturels. En effet, lorsqu'on conduit l'opération rapidement, on arrive à un chiffre plus fort qu'avec une

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCIII, p. 111. — Février 1872.

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. x, p. 310.

marche lente du dosage, et l'on trouve qu'une partie de l'oxydule de fer a échappé à l'oxydation. Il est donc assez naturel que ce dosage ne donne pas de résultats constants et il semble devoir être rejeté; car en industrie on cherche à connaître la quantité de peroxyde utilisable, et non la quantité totale contenue dans un manganèse.

L'auteur a étudié avec beaucoup de soin l'influence de la rapidité de la marche du dosage, de la température, de la quantité d'acide employé, sur le résultat final, et est arrivé aux résultats suivants :

Lorsque le manganèse est exempt de fer, la durée de l'opération n'influe pas sur le résultat. Lorsque le minéral contient du fer, le chiffre obtenu augmente avec la rapidité du dégagement d'acide carbonique dans l'expérience. Mais l'auteur a trouvé qu'on peut rendre les résultats indépendants de la marche de l'opération, ou ce qui revient au même, amener une oxydation complète de l'oxyde ferreux, en ajoutant dans le dosage 6 à 8 cent. cubes d'une solution d'acétate de sodium.

L'acide sulfurique étendu (1 : 1), même à 100°, n'a qu'une action très-faible sur l'acide oxalique; mais en présence du sulfate ferrique et du sulfate de manganèse, il décompose l'acide oxalique déjà à 80°. Le même mélange dégage de l'acide carbonique déjà à 70°, lorsqu'on opère à la lumière solaire.

Le rapport de l'acide sulfurique et de l'eau ne doit donc pas dépasser à la fin de l'expérience 1 : 1, et la température ne doit pas excéder 70°; enfin l'expérience ne doit pas être faite à la lumière solaire.

Nouveau procédé de traitement des minerais d'or et d'argent,
par feu **M. L. E. RIVOT** (1).

L'auteur donne d'abord quelques indications sur les filons aurifères et argentifères de Californie, et sur les méthodes de traitement employées pour en retirer les métaux précieux. L'exploitation des filons s'est développée au fur et à mesure de l'épuisement des alluvions, et les usines qui traitent ces minerais fournissent par an plus de 350 millions d'or et d'argent. Néanmoins, un grand nombre de filons, spécialement ceux qui renferment des minéraux complexes, arséniures et arsénio-sulfures, ne sont l'objet que d'une exploitation peu active, parce que les procédés de traitement connus ne permettent de retirer qu'une faible partie des métaux pré-

(1) *Annales des Mines*, VI^e série, t. XVIII, p. 1.

cieux contenus dans les minerais : le minerai des veines les plus riches est souvent envoyé en Europe.

Le *procédé du patio* n'est guère applicable qu'avec les *minerais rouges*, qui n'ont pas été rencontrés en Californie, et encore ne donne-t-il que 55 à 60 p. 100 de l'argent contenu dans les minerais : les minerais noirs, principalement ceux qui contiennent de l'arsenic et de l'antimoine, ne donnent que de mauvais résultats, et les pertes sont encore plus fortes qu'avec les minerais rouges.

L'*amalgamation à chaud* dans des chaudières en cuivre, appliquée surtout à certains minerais chlorurés riches, ne donne, de même, qu'un rendement assez faible.

L'*amalgamation directe*, par trituration dans des *pans*, est applicable à des minerais ne rendant pas plus de 300 fr. d'or par tonne : le rendement est toujours notablement inférieur à la teneur en or, ce qui est probablement dû à la présence d'une quantité variable de pyrites aurifères, qui ne cèdent qu'une faible partie de l'or qu'elles contiennent. Avec les minerais d'argent simples, on retire de 40 à 60 p. 100 des métaux précieux constatés à l'essai ; les minerais complexes n'abandonnent qu'une fraction insignifiante de l'or et de l'argent qu'ils contiennent.

L'*amalgamation après chloruration* par voie sèche, suivant l'ancien procédé de Freyberg, donne un rendement assez irrégulier, pouvant s'élever jusqu'à 75 et 80 p. 100 de la teneur. Pour certains minerais, comme la pyrite arsenicale, le rendement est bien inférieur.

Le nouveau procédé proposé par l'auteur, après plusieurs essais en grand en Californie, sous la direction de M. Gaillardon, promettait en 1868 un succès complet (1). Il est applicable à tous les minerais, simples ou complexes, et permet d'extraire économiquement de ces minerais à peu près la totalité des métaux précieux contenus.

Le point de départ des recherches de l'auteur est dans les travaux de M. Regnault, qui étudia l'action de la vapeur d'eau sur les sulfures au rouge sombre : il y a formation d'hydrogène sulfuré et d'oxydes métalliques. Avec les composés complexes, tels que les arséniosulfures, on ne parvient pas à expulser tout l'arsenic. Plus tard, M. Cumenge (*Annales des Mines*, 1853) reconnut qu'on

(1) Depuis lors diverses circonstances, et principalement sans doute la mort si prématurée et regrettable de l'auteur, ont suspendu l'application du procédé en Amérique.

parvenait à chasser à peu près complètement l'arsenic et l'antimoine des cuivres gris, en leur ajoutant une quantité convenable de pyrite de fer et faisant agir la vapeur d'eau sur le mélange intime de ces deux minerais d'une manière continue, en évitant l'accès de l'air, sans dépasser le rouge sombre et jusqu'à cessation complète du dégagement d'hydrogène sulfuré. Dans ces conditions, les minerais argentifères pouvaient, après ce traitement, être avantageusement traités par amalgamation directe. Le cuivre reste à l'état d'oxyde dans les résidus de l'amalgamation. Mais la quantité d'eau en vapeur consommée est de 300 à 450 fois le poids du mélange de cuivre gris et de pyrite.

L'auteur, dans une première série d'expériences, a vérifié et étendu les résultats énoncés par M. Cumenge. La vapeur d'eau agissant au-dessous du rouge sombre sur les minerais d'or et d'argent de toute nature, mélangés intimement avec une proportion convenable de pyrite de fer, amène ou laisse les deux métaux précieux à l'état métallique, état sous lequel ils peuvent être aisément amalgamés. La consommation considérable de la vapeur d'eau rend l'application industrielle impossible.

Dans une seconde série d'expériences, l'auteur a employé la vapeur d'eau surchauffée vers 400°; il tire de ses essais les conclusions suivantes :

Le temps nécessaire au grillage et la dépense de vapeur d'eau sont réduits en moyenne dans le rapport de 5 : 2.

Il est permis d'espérer que la dépense de vapeur sera notablement réduite dans les appareils industriels.

Les conditions d'un bon grillage sont les mêmes que précédemment, avec le procédé Cumenge.

L'amalgamation des minerais, parfaitement grillés, est très-facile; les résultats dépassent ceux qu'on obtient avec la vapeur non surchauffée; le rendement, même avec les minerais les plus complexes, est toujours supérieur à la teneur indiquée par les essais.

Les expériences en grand, faites en 1864-1867, ont démontré la possibilité d'opérer industriellement, pour un certain nombre de minerais riches, désignés en Amérique sous le nom de *minerais rebelles*.

Dans une troisième série d'expériences, l'auteur est arrivé à diminuer encore beaucoup la longueur du grillage et la dépense de vapeur d'eau. En remplaçant la pyrite par de l'oxyde de manganèse, de l'oxyde de fer ou des pyrites bien grillées à l'air, on arrive

à ce résultat qui rend le procédé réellement économique. Le rendement a été en moyenne de 110 p. 100 de la teneur à l'essai. Ce résultat est obtenu quoique l'arsenic ne soit que très-incomplètement chassé. Avec la pyrite arsenicale, les résidus d'amalgamation contiennent encore plus de 15 p. 100 d'arsenic. Il en est de même avec les cuivres gris; de sorte que, si on veut les traiter, après amalgamation, pour cuivre, il faudra les soumettre au traitement précédemment indiqué avec la pyrite.

Au moyen de ce procédé, dans le traitement en grand, la dépense d'eau vaporisée ne dépasse pas 8 parties d'eau pour 1 partie du mélange des minerais.

Sauf le chlorure d'argent et les cuivres gris dont on veut retirer le cuivre après avoir extrait l'argent et l'or, la formule du traitement métallurgique est la suivante :

1° Grillage des pyrites au contact de l'air. La pyrite grillée, surtout lorsqu'elle est aurifère, est plus avantageuse que l'oxyde de fer ou l'oxyde de manganèse;

2° Mélange intime des minerais d'or et d'argent avec les pyrites grillées à l'air, ou avec l'oxyde de fer ou de manganèse. Le plus souvent on emploiera à peu près parties égales;

3° Grillage par la vapeur d'eau surchauffée. L'opération est faite à une température un peu inférieure au rouge sombre, et continuée jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux;

4° Amalgamation directe des minerais, sans addition de réactifs, par simple trituration avec du mercure à sec ou en présence de l'eau;

5° Opérations complémentaires, telles que séparation du mercure d'avec les boues, compression du mercure, distillation, fusion et séparation des métaux précieux.

L'auteur a adopté l'amalgamation sans réactifs, après avoir constaté que les diverses substances dont on avait préconisé l'emploi, huiles, chaux, amalgame de sodium, etc., étaient plutôt nuisibles qu'utiles.

Nous ne décrirons pas les appareils employés par l'auteur pour ses essais de laboratoire, non plus que les appareils industriels, dont le principal est le four à rotation pour le grillage par la vapeur d'eau surchauffée. Nous renverrons à ce sujet le lecteur au mémoire original et aux planches qui l'accompagnent.

Revue des Brevets anglais.

1314. — *Fabrication du sucre.* J. WILSON, 18 mai 1871.

Dans le but de retirer le sucre cristallisé des mélasses et des plus basses catégories de sucre, l'auteur les mélange avec un lait de chaux pour obtenir du saccharate de chaux qu'on purifie par cristallisation. Le saccharate de chaux une fois purifié est traité par l'acide carbonique; on obtient alors du sucre pur facilement cristallisable.

1337. — *Fabrication de l'alun et des substances alumineuses.* AILKEN et R. MAC ALLEY, 18 mai 1871.

Le procédé consiste à opérer en vase clos la carbonisation des minerais dont on extrait l'alun, au lieu de les griller.

1467. — *Procédé pour faire vieillir les vins.* P. RUMINE, 2 juin 1871.
Ce procédé consiste dans l'emploi de l'ozone.

1486. — *Préservation pour les bois de navire.* BLAIR, 5 juin 1871.
On emploie :

Mercure.....	14
Résine.....	31
Suif.....	31
Craie.....	18;

et on ajoute 6 parties de la couleur qu'on désire.

1518. — *Préparation du fer et de l'acier.* LARKIN, LEIGHTON et WHITE, 8 juin 1871.

Pour avoir du fer absolument pur, on dissout les minerais dans l'acide chlorhydrique, on décante et on évapore jusqu'à ce qu'il commence à se déposer des cristaux de chlorure de fer; le chlorure est alors transformé par l'action de l'oxygène et de la vapeur d'eau en oxyde, et c'est cet oxyde qu'on traite pour avoir le métal.

1386. — *Raffinage du sucre.* S. J. V. DAY, 23 mai 1871.

On dissout le sucre brut dans de l'eau contenant un peu de phosphate de soude; on concentre la dissolution jusqu'à cristallisation; on passe à la machine centrifuge, pour séparer le sirop des cristaux. Ce sirop peut être soumis deux ou trois fois au même traitement.

1406. — *Décoloration des sirops, etc.* DEWLINGS, 25 mai 1871.

Le carbonate d'oxydure de fer est très-propre pour décolorer les huiles, les sirops, etc.

1416. — *Préparation de l'alun.* NEWLANDS, 26 mai 1871.

On dissout le phosphate d'alumine naturel dans l'acide sulfurique; on décante la liqueur et on la traite par une solution de sulfate d'ammoniaque, et on laisse cristalliser.

1422. — *Pâte à papier.* NEWTON, 27 mai 1871.

Pour faire la pâte, on chauffe à une température assez élevée le bois ou les fibres végétales qu'on a trempés soit dans une solution alcaline, soit dans une solution acide.

1598. — *Fabrication de creusets.* G. CLIFFORD, 16 juin 1871.

Cette invention se rapporte à la composition des mélanges employés dans la fabrication des creusets d'argile et de plombagine, et consiste dans l'addition d'émeri (corindon), ou d'autres espèces d'alumine anhydre, aux mélanges employés ordinairement dans la fabrication desdits creusets.

1626. — *Dépôt du nickel sur les métaux.* J. UNWIN, 21 juin 1871.

La méthode consiste à déposer le nickel sur toutes sortes de métaux au moyen d'une machine électro-magnétique, au lieu de le faire par une batterie galvanique, comme on le faisait jusqu'ici.

Le bain se compose de :

2 parties oxalate de potasse;

3 parties sulfate de potasse;

500 gr. de nickel (métal), dissous dans un léger excès d'acide nitrique. Le tout dissous dans 50 litres d'eau environ.

1642. — *Sulfate de soude, etc.* E. KONIGS, 22 juin 1871.

Un mélange de sel ordinaire et de peroxyde de fer est chauffé au rouge sombre dans un fourneau à moufle. Sur ce mélange, on fait passer de l'acide sulfureux et de l'air sec. Ces gaz mélangés sont chauffés en les faisant passer à travers des tuyaux ou des chambres maintenues à une chaleur rouge intense. Le sel ordinaire se convertit graduellement en sulfate de soude, pendant que le chlore se dégage. Si l'on désire obtenir de l'acide chlorhydrique, il faut employer un mélange d'air et de vapeur d'eau au lieu d'air sec. L'oxyde de fer peut être remplacé dans le mélange par des pyrites en poudre, qui produisent directement l'acide sulfureux.

On obtient ainsi les mêmes produits que précédemment, soit que l'on fasse passer sur le mélange de sel et de pyrite un courant d'air sec ou mélangé avec de la vapeur d'eau.

Le sulfate de soude est extrait en lavant la masse avec de l'eau

chaude; les liqueurs le laissent cristalliser par évaporation spontanée ou le donnent à l'état sec, si on prolonge l'évaporation jusque-là. L'acide chlorhydrique est condensé par les procédés habituels.

On peut encore employer des pyrites de cuivre brûlées au lieu d'oxyde de fer seul, en tenant compte de la proportion de sulfure qu'elles contiennent encore. Les pyrites de cuivre non brûlées peuvent également être employées.

Quand du cuivre ou d'autres métaux fournissent des sels se dissolvant en même temps que le sulfate de soude, il est nécessaire de chauffer le mélange jusqu'à ce que tous ou presque tous ces sels soient décomposés, leurs oxydes étant insolubles dans l'eau. Si, malgré cette précaution, il restait encore une petite quantité de sels minéraux à l'état soluble, ils deviennent insolubles pendant l'extraction du sulfate de soude.

1675. — *Traitement des corps gras, huileux, cireux et hydrocarboniques.* G. GWYNE, 26 juin 1871.

L'invention consiste à dissoudre ou émulsionner des corps gras et autres au moyen d'un dissolvant volatil, et de filtrer la dissolution sur du charbon de bois ou au moyen d'un autre filtre.

1682. — *Appareil pour la fabrication du chlore et de l'acide sulfurique.* H. DEACON, 27 juin 1871.

Le brevet a pour objet des perfectionnements relatifs à un appareil contenant des substances chimiques actives dans un grand état de division, à travers lesquelles on fait passer des gaz chauffés, dans le but d'en obtenir du chlore ou de l'acide sulfurique.

Elle consiste à pourvoir ces appareils d'orifices, par lesquels les substances chimiques peuvent être retirées et remplacées par des matières nouvelles sans refroidir l'appareil, et aussi dans certaines dispositions permettant de nettoyer, purifier ces substances chimiques de la poussière et des autres corps étrangers, pendant qu'elles sont dans l'appareil.

1715. — *Mélange lubrifiant.* W.-R. LAKE, 1^{er} juillet 1871.

L'auteur prend une livre de soude caustique liquide à environ 15° B, deux livres de suif, quatre livres d'huile de pétrole. Ces ingrédients sont soumis à la chaleur jusqu'à ce que le mélange cesse d'écumer, ce qui arrive à peu près à la température de 260° C. Il met alors ce mélange dans des sacs qu'il soumet à une pression qui est maintenue jusqu'à ce que l'huile ou la matière

liquide soit enlevée. Cette huile ou ce liquide et la masse restante peuvent être employés pour des usages lubrifiants. A la masse solide, il ajoute des poils, crins d'animaux, dans la proportion de 5 livres de poil pour 100 livres de la composition solide, et mélange ces deux substances parfaitement.

1776. — *Superphosphates de chaux*. B. TANNER, 7 juillet 1871.

L'invention consiste à traiter les phosphates de chaux par des agents chimiques variés, propres à les convertir en superphosphates dans un état de solubilité approprié à la nature du terrain.

1801. — *Conservation du lait*. J.-A. WANKLYN, 10 juillet 1871.

La conservation du lait, particulièrement au point de vue de l'alimentation dans les grandes villes, présente une importance considérable. M. Wanklyn propose, dans ce but, de mélanger le lait avec une proportion convenable de glycérine, et de concentrer le mélange par l'évaporation lorsque cela est nécessaire. Il indique, comme pouvant être substitué à la glycérine, le glycol ou la mannite.

1833. — *Blanchiment et dessèchement des fibres*. J. T. TORRANCE, 13 juillet 1871.

Le blanchiment de la pulpe ou des autres matières est facilité au moyen d'un agitateur qui renouvelle constamment les surfaces. Le dessèchement de la pulpe ou des autres matières se produit au moyen de turbines ou égouttoirs centrifuges.

1837. — *Perfectionnement dans la peroxydation de l'oxyde de manganèse provenant des résidus de la fabrication du chlore*. W. G. VALENTIN, 13 juillet 1871.

L'invention consiste à faire arriver un courant d'air atmosphérique froid ou chaud, dans de l'eau contenant en suspension du protoxyde de manganèse hydraté, en présence d'alcali libre et d'un ferrocyanure ou ferricyanide alcalin (prussiate jaune ou prussiate rouge de potasse), ou dans un mélange de ces deux derniers corps. L'auteur indique, comme pouvant remplacer ces ferrocyanures, ceux de chaux, de magnésie, de manganèse, etc.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 1^{er} MARS 1872.*Présidence de M. Schützenberger.*

M. CROULEBOIS est nommé membre résidant.

La Société reçoit un volume des Mémoires de la Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux ;

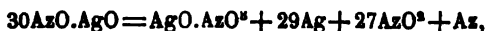
Six volumes des Archives Néerlandaises des Sciences exactes et naturelles.

M. FRIEDEL, en son nom et au nom de M. Silva, ajoute quelques observations à ce qu'il a dit dans la dernière séance, sur la préparation de la trichlorhydrine par l'action du chlorure d'iode sur le chlorure de propylène. Il indique l'existence de deux propylènes chlorés isomériques, qui se forment également lorsqu'on chauffe le méthylchloracétol chloré avec l'eau, ou lorsqu'on traite le propylène chloré par le chlore à l'ombre. Il décrit un éther benzoïque chloré qui se produit lorsqu'on chauffe le bromure de propylène chloré avec le benzoate d'argent.

M. SALET présente quelques observations sur les spectres multiples du brome, du soufre, du carbone.

M. LEBEL décrit une matière colorante que l'on extrait en traitant les brais secs par l'éther. La graisse noire de Bechelbronn et un bitume de Chine ont donné la même substance contenant 86,2 et 86,8 de carbone et 8,8 et 8,7 d'hydrogène. Un bitume liquide d'Égypte a fourni une matière contenant 70,1 de carbone et 7,7 d'hydrogène.

M. MAUMENÉ revient sur la communication qu'il a faite dans la séance précédente, au sujet de l'hydrate de protoxyde d'azote AzO^H^2 . Le précipité que ce corps réducteur donne avec l'azotate d'argent a été soumis par M. E. Divers à la calcination et a produit de l'azotate d'argent. M. Maumené fait remarquer que, d'après sa théorie, la calcination donne :



et que la quantité d'azote libre est si petite qu'elle est difficile à constater.

M. Maumené demande ensuite la permission de signaler *a priori* une découverte des plus intéressantes que sa théorie fait prévoir : si l'on mêle le corps AzO^3H^2 avec de la soude, équivalent à équivalent, l'introduction de l'iode dans ce mélange fera naître :



c'est-à-dire un acide nouveau, et dont rien dans les idées courantes ne ferait soupçonner la formation, du bioxyde d'azote et de l'eau.

Un excès de soude n'aurait qu'un inconvénient, celui d'absorber des quantités inutiles d'iode.

M. Maumené annonce cette découverte théorique et exprime l'intention de ne pas la constater lui-même par l'expérience, pour qu'il soit plus évident que les indications de sa théorie sont certaines. Il se déclare prêt à en écrire sur le tableau de la Société de 6 à 8000 *aussi importantes*.

M. GRIMAUX signale un procédé qui permet de manier facilement le chlore pour les procédés de chloruration, et qui consiste à dissoudre le chlore dans le chloroforme. Il pense pouvoir remplacer le chloroforme par le tétrachlorure de carbone.

M. Friedel présente de la part de M. DE COPPET un travail sur les dissolutions sursaturées de sulfate de soude.

M. TERREIL fait observer qu'il a déjà indiqué qu'en opérant dans des flacons ouverts, la solidification se fait à 4°, 2.

Les faits décrits par M. de Coppet sont en désaccord avec les indications de M. Terreil.

M. GUIGNET a essayé de faire réagir le sulfure de carbone sur le chlore ; la réaction commence après quelques heures, et elle est complète 24 heures après ; il se fait du chlorure de soufre et différents corps qu'il étudie.

M. SCHÜTZENBERGER communique la suite de ses recherches sur les combinaisons du platine et du phosphore.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Des éthers acétiques de la dulcité et de la dulcétane,
par M. G. BOUCHARDAT.

L'acide acétique forme avec la dulcité deux séries de composés neutres. La première comprend les éthers acétiques de la dulcité,

la deuxième les éthers de la dulcitane, premier anhydride de la dulcite. (On ne connaissait jusqu'à ce jour que quelques éthers de la dulcite, la dulcite hexanitrique et la dulcite tétranitrique.)

J'ai obtenu un certain nombre de ces composés formés simultanément dans l'action de l'acide acétique anhydre ou du chlorure acétique sur la dulcite. Je décrirai successivement les éthers de la dulcite, puis ceux de la dulcitane.

Dulcite diacétique : $C^{12}H^8(H^2O^2)^4(C^4H^4O^4)^2$.

On obtient ce composé en faisant dissoudre à l'ébullition du liquide 1 partie de dulcite, 1 partie d'acide acétique anhydre et 10 parties d'acide cristallisable ; par le refroidissement, il se sépare de la dulcite diacétique, que l'on purifie en la faisant cristalliser dans l'eau. C'est un composé cristallin, fusible à 175° ; ses solutions aqueuses dévient très-faiblement le plan de polarisation vers la droite $[\alpha]_D = +0^{\circ} 47'$. Il est assez soluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'alcool chaud, presque insoluble dans l'éther. L'eau bouillante le saponifie en partie, les solutions alcalines étendues le transforment en acétates et en dulcite mélangée de 1/10 au plus de dulcitane. Traité par l'acide nitrique fumant additionné d'acide sulfurique, il forme un éther nitré complexe.

Dulcite hexacétique : $C^{12}H^2(C^4H^4O^4)^6$.

On obtient ce composé en chauffant pendant six heures vers 180° 2 parties de dulcite, 7 parties d'acide acétique anhydre et 2 parties d'acide cristallisable. Les cristaux déposés par le refroidissement constituent la dulcite hexacétique. Ce corps fond à 171° , il se solidifie à 140° . On peut le sublimer en le maintenant à 250° ou en faisant passer un courant de gaz carbonique au-dessus de la masse fondue. Les cristaux sublimés commencent à fondre à 150° ; ils ont la même composition. La dulcite fondue à 200° et brusquement refroidie constitue une matière amorphe de la consistance d'une résine épaissie, beaucoup plus soluble que le composé primitif dans les dissolvants de ce corps. Ces solutions, abandonnées à elles-mêmes dans des vases bouchés, déposent du jour au lendemain l'excès de dulcite acétique avec tous ses caractères primitifs. La dulcite hexacétique est presque insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool chaud, très-peu dans l'alcool froid et dans l'éther. Les solutions alcooliques de ce composé n'ont pas exercé de déviation mesurable sur le plan de polarisation.

L'eau et les alcalis hydratés transforment la dulcite hexacétique en acide acétique ou acétates et en dulcite mélangée de 1/10 au

plus de dulcitane. L'acide nitrique fumant additionné d'acide sulfurique n'agit pas sur la dulcite hexacétique.

Dulcite pentacétomonochlorhydrique : $C^{12}H^7(C^4H^4O^2)^5HCl$.

On prépare ce composé en chauffant pendant six heures de la dulcite porphyrisée, avec 8 à 10 fois son poids de chlorure acétique pur. On enlève l'excès de chlorure acide et l'acide acétique formé en lavant à l'alcool froid. (Il est indispensable, dans cette préparation, d'éviter une température supérieure à 60°.)

La dulcite pentacétochlorhydrique est un composé cristallin presque insoluble dans tous les dissolvants à froid; tous ces corps, à la température de l'ébullition, le transforment en dulcite pentacétique et en acide chlorhydrique. L'acide acétique à l'ébullition le change en dulcite hexacétique.

Dulcite pentacétique : $C^{12}H^7(H^2O^2)(C^4H^4O^2)^5$.

Ce corps se forme par l'action de l'eau ou de l'alcool bouillants sur le composé précédent; il est cristallin, soluble dans l'alcool bouillant, moins cependant que le composé hexacétique, presque insoluble dans l'eau et dans l'éther. Les solutions alcooliques n'ont pas d'action sensible sur la direction du plan de polarisation. La dulcite pentacétique fond à 165°; à 250°, elle se sublime en partie en perdant de l'eau. L'eau bouillante et les alcalis hydratés la transforment en acide acétique ou acétates et en dulcite mélangée de 1/10 de dulcitane.

Dulcitane diacétique : $C^{12}H^4O^2(H^2O^2)^2(C^4H^4O^2)^2$.

On distille jusqu'à 150° les eaux mères de la préparation de la dulcite diacétique; le résidu est traité par l'éther, qui ne dissout que les dérivés acétiques de la dulcitane. La solution étherée, après avoir été agitée avec une solution de carbonate alcalin, est évaporée; le résidu de cette évaporation est repris par de l'eau froide, qui ne dissout que la dulcitane diacétique.

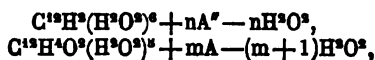
La dulcitane diacétique est un corps amorphe très-visqueux, de saveur très-amère, soluble dans l'eau froide, l'alcool, l'éther. Les solutions aqueuses agissent sur la lumière polarisée: $[\alpha]_D = 1^{\circ}31'$. L'eau et les alcalis hydratés décomposent ce corps à l'ébullition, en régénérant de la dulcitane mélangée de moins de 1/10 de dulcite. L'acide acétique anhydre le transforme à 180° en dulcitane tétracétique, et pour une faible portion en dulcite hexacétique. L'acide nitrosulfurique le transforme en un éther nitré mixte amorphe, liquide et visqueux.

Dulcitane tétracétique : $C^{12}H^4O^2(C^2H^4O^4)^4$.

Ce composé s'obtient en évaporant les eaux mères de la préparation de la dulcité hexacétique ; on lave les résidus avec une solution de carbonate alcalin, et on reprend le résidu insoluble par l'éther. La dulcitane tétracétique est amorphe, de la consistance d'une résine molle ; elle possède une saveur amère insupportable ; elle est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther froids. Ses solutions aqueuses agissent sur la lumière polarisée : $[\alpha]_D = 6^\circ 21'$.

L'eau et les alcalis hydratés la transforment à l'ébullition en dulcitane mêlée de 1/10 au plus de dulcité ; l'acide acétique anhydre à 180° la transforme partiellement en dulcité hexacétique ; l'acide nitrosulfurique n'agit pas sur elle.

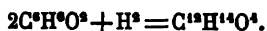
On voit, par ce qui précède, que la dulcité jouant le rôle d'alcool hexatomique peut fournir deux séries d'éthers avec un seul et même acide monobasique :



les éthers de chaque série régénérant par la saponification de la dulcité, pour les composés de la première série dérivant directement de la dulcité ; de la dulcitane, pour les composés de la seconde série.

Transformation de l'acétone en hydrure d'hexylène,
par **M. G. BOUCHARDAT.**

L'acétone, par l'action de l'hydrogène naissant(1), fournit l'alcool isopropylique et une certaine quantité de pinacone, composé dont la formule correspond à deux molécules d'acétone combinées à une molécule d'hydrogène :



Cette substance, que certains chimistes regardent comme un glycol, régénère le composé qui a servi à la former, par l'action des agents d'oxydation les plus ménagés, et elle fournit dans ces conditions des composés ne renfermant que six équivalents de carbone. Cependant on peut considérer ce corps comme un dérivé normal d'un carbure d'hydrogène contenant un nombre double d'équivalents de carbone, l'*hydrure d'hexylène* ou *dipropyle*.

(1) Friedel, *Ann. Chim. et Phys.*, 4^e série, t. xvi, p. 391. — 1869.

L'hydrate de pinacone pur et cristallisé a été chauffé à 160 degrés pendant trois heures avec 25 fois son poids d'acide iodhydrique en solution saturée à 0°. On distille le contenu des tubes tant qu'il passe des gouttelettes huileuses; le produit de la réaction est constitué par un liquide un peu plus dense que l'eau, et qui est un mélange de pinacoline (anhydride de la pinacone), $C^{12}H^{12}O^2$, et d'un composé iodé $C^{12}H^{11}I$, dipropylène iodé, mélangés de traces de composés plus avancés de condensation.

La pinacone, traitée par l'iode et le phosphore en présence de l'eau, à la température de l'ébullition, donne les mêmes composés, mais la proportion de dipropylène iodé est moindre que dans le produit obtenu par la première méthode.

Le liquide brut commence à bouillir à 110°. On a recueilli la portion passant de 142° à 145° : le produit passant dans ces limites de température est un peu coloré par l'iode qui est mis en liberté pendant les distillations; il a fourni à l'analyse les nombres suivants (1) :

		Théorie.
C. . . .	34,9	34,3
H. . . .	6,0	5,2
I. . . .	57,5	60,5
	98,4	100,0

La composition de ce composé a été confirmée par les produits de quelques-unes de ses réactions. Ainsi, traité par le zinc en tournure et l'acide chlorhydrique, il donne un carbure d'hydrogène qui se combine immédiatement au brome, en fournissant un bromure liquide $C^{12}H^{12}Br^2$.

Le dipropylène iodé $C^{12}H^{11}I$ a été chauffé à 270° pendant trois heures avec 15 fois son volume d'acide iodhydrique aqueux d'une densité égale à 2. A l'ouverture des tubes, il se dégage une certaine quantité d'un gaz brûlant avec une flamme éclairante, très-probablement de l'hydrure de propylène. Le liquide surnageant l'acide iodhydrique est à peine coloré par de l'iode. Soumis à la distillation, il se sépare facilement en un produit passant de 58 à 60°, formant les quatre cinquièmes de la masse. Le résidu est constitué par un mélange de carbures qui ne commencent à distiller qu'au-dessus de 130°. Le produit passant à 59° possède les caractères des carbures

(1) On peut difficilement obtenir un composé plus pur; en effet, ce corps se détruit en partie pendant les distillations, en mettant de l'iode en liberté et en fournissant des composés polymères.

complètement saturés. Il paraît identique avec l'hydrure de dipropylène obtenu par M. Berthelot par l'action de l'acide iodhydrique aqueux à 280° sur le diallyle. Il ne se solidifie pas dans un mélange de glace et de sel; il ne se combine ni au brome ni à l'acide sulfurique, etc. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 2,947; il a donné à l'analyse les nombres suivants :

		Théorie.
C	83,7	83,7
H	16,7	16,3
	<u>100,4</u>	<u>100,0</u>

C'est un isomère de l'hydrure d'hexylène obtenu dans les mêmes conditions au moyen de la benzine. Son caractère différentiel principal consiste dans le point d'ébullition, qui est de 10 degrés inférieur, l'hydrure d'hexylène de la benzine bouillant sa 69 ou 70°; à constitution est d'ailleurs parfaitement connue d'après son mode même de formation.

Le dipropylène iodé est vivement attaqué à froid par le brome, avec dégagement d'acide bromhydrique et mise en liberté de l'iode. Le corps que l'on obtient ainsi, après avoir épuisé l'action du brome, est solide, cristallisant très-bien de la solution dans le chloroforme; il fond alors à 142°; il se sublime même avant son point de fusion, en émettant des vapeurs qui irritent vivement les muqueuses: c'est un bromure de dipropylène bromé, $C^{12}H^{14}Br^4$, ayant la même composition que le tétrabromure de diallyle.

Ainsi l'acétone, sous l'influence successive d'agents d'hydrogénation, donne naissance à un carbure d'hydrogène contenant un nombre d'équivalents de carbone double de celui correspondant à l'acétone, corps générateur. Ce carbure d'hydrogène paraît identique avec celui que l'on obtient avec le diallyle; il paraît également identique avec celui que j'ai obtenu en poussant jusqu'au bout l'action de l'acide iodhydrique sur l'iodhydrate d'hexylène obtenu au moyen des alcools hexatomiques, la mannite ou la dulcité. Cette réaction est inverse de celle que j'ai réalisée en traitant les solutions de glucose par l'amalgame de sodium, cas dans lequel je suis parvenu à dédoubler la molécule de la glucose en deux molécules d'alcool isopropylique. Le rapprochement de ces deux phénomènes et les déductions qu'il est facile d'en tirer établissent les relations qui unissent d'une façon intime les alcools hexatomiques et les sucres naturels qui s'y rattachent, avec les composés propyliques, et en particulier la glycérine.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur une nouvelle méthode de préparer les solutions salines dites « sursaturées, » par M. L. C. de COPPET (1).

L'auteur prépare la solution sursaturée de sulfate de soude, en dissolvant dans de l'eau froide du sulfate de soude *anhydre*. Pour que l'expérience réussisse, il faut employer du sel anhydre qui a été chauffé à une température supérieure à 33° et préserver, pendant l'opération, l'eau et le sel du contact avec les poussières de l'atmosphère. Le sel ne doit être ajouté à l'eau que par petites portions à la fois, parce qu'il s'échauffe fortement au contact de l'eau froide, et l'on pourrait attribuer à cette élévation de température la cause de la sursaturation.

En opérant de cette manière, on observe que l'eau froide peut dissoudre une quantité de sulfate de soude, variable avec la température, mais toujours beaucoup plus grande que celle qui est contenue, à la même température, dans la solution saturée de l'hydrate $\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$. Ainsi, la solution saturée de sulfate de soude anhydre, à 14°, contient 35,8 parties de sel anhydre p. 100 d'eau, tandis que la solution saturée de l'hydrate $\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$ n'en contient que 12,4 parties. De même, la solubilité du sulfate de soude anhydre, à 21°, est de 52,7 parties de sel pour 100 d'eau, tandis que celle de l'hydrate $\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$ n'est que de 20,9 parties de sel anhydre.

Ces expériences montrent que la solution ordinaire du sulfate de soude anhydre est identique avec ce qu'on appelle la solution *sursaturée*.

Un fait acquis par de nombreuses expériences, c'est que le con-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 1324.

tact d'un cristal de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$ provoque *toujours* la cristallisation de la solution sursaturée. Le sel complètement effleuré, qui est anhydre, a la même propriété.

Il semble donc que le sulfate de soude anhydre qu'on peut obtenir en desséchant, au-dessus de 33° , les cristaux à 10 atomes d'eau ne peut être identique avec celui qui a été préparé à des températures supérieures à 33° . Ce sont probablement des modifications isomériques. La première de ces modifications, ainsi que son hydrate $\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$, provoque toujours la cristallisation de la solution sursaturée. Quant à l'autre modification, de même que l'hydrate $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$, non-seulement elle n'a pas cette propriété, mais elle est soluble à froid dans une solution déjà fortement sursaturée.

On peut préparer les solutions sursaturées de carbonate de soude et de sulfate de magnésie de la même manière que celle de sulfate de soude. L'auteur a employé, à cet effet, du carbonate de soude anhydre et du sulfate de magnésie partiellement déshydraté.

Sur la sursaturation de la solution de chlorure de sodium,
par M. L. C. de COPPET (1).

On sait depuis longtemps que la solution de chlorure de sodium, refroidie au-dessous de zéro, peut se sursaturer. L'auteur a observé que la sursaturation se produit même quand la solution est librement exposée à l'action des poussières de l'atmosphère, et qu'elle se trouve en présence d'un excès de chlorure de sodium solide. Lorsque la température s'est abaissée à plusieurs degrés au-dessous de zéro, il se sépare, tout à coup, des cristaux transparents qui sont probablement l'hydrate $\text{NaCl}, 2\text{H}^2\text{O}$.

Les cristaux de $\text{NaCl}, 2\text{H}^2\text{O}$ sont très-instables à la température ordinaire; ils sont immédiatement détruits par le contact de la plus petite parcelle de chlorure de sodium ordinaire (anhydre). L'auteur croit pouvoir conclure de ses expériences sur la sursaturation que, à des températures inférieures à zéro, l'hydrate $\text{NaCl}, 2\text{H}^2\text{O}$ ne se décompose pas au contact du chlorure de sodium ordinaire.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 328.

**Sur l'affinité de l'hydrogène pour le chlore, l'oxygène
et l'azote, par M. J. THOMSEN (1).**

L'affinité de l'hydrogène pour le chlore a été déterminée au moyen de la combustion du chlore dans une atmosphère d'hydrogène. On trouvera la description du calorimètre, de ses accessoires et du mode d'opérer, dans le mémoire de l'auteur, ainsi que dans les *Annales de Poggendorff*, t. CXLII, p. 337.

On s'est servi dans les calculs des nombres suivants de M. Stas :
 $O=16, H=1,0025, Cl=35,457, Na=23,043, Ag=107,930$ et $Az=14,044$.

Le résultat de quatre expériences, où 12 à 15 grammes d'acide chlorhydrique se sont formés chaque fois, a donné pour la formation de la molécule d'acide chlorhydrique un dégagement de chaleur exprimé en moyenne par 22001 calories.

Si dans le calcul on pose comme d'ordinaire $Cl=35,5, Na=23, Ag=108, Az=14$, on obtient 22007°, valeur à peu près identique avec la précédente. On a déterminé de la manière ordinaire le dégagement de chaleur qui se produit pendant l'absorption de l'acide chlorhydrique par l'eau; le poids de l'eau est environ 200 fois celui du gaz, de sorte que le liquide formé répond à peu près à la formule $HCl+400H^2O$.

Trois expériences ont fourni en moyenne 17314°.

Si l'on ajoute cette valeur à celle qui précède, on a la chaleur de formation de l'acide chlorhydrique aqueux, ou :

$$(H, Cl, Ag) = 39315°.$$

Ces nombres diffèrent notablement de ceux qu'ont fait connaître MM. Favre et Silbermann d'une part, et M. Abria de l'autre.

	Thomsen.	Favre et Silbermann.		Abria.
		a.	b.	
(H, Cl).....	22001°	23783°	23783°	24010°
(HCl, Ag)....	17314	16411	17479	14310
(H, Cl, Ag)...	39315	40194	41262	38560.

La colonne *a* renferme les nombres que MM. Favre et Silbermann ont publiés en 1853; la colonne *b* ceux que M. Favre a adoptés en 1868, après avoir déterminé le nombre 17479° pour la chaleur d'absorption; ce nombre s'accorde avec le nombre 17314° qu'a trouvé l'auteur. Mais la détermination de l'affinité du chlore pour

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 941. — 1871, n° 17.

l'hydrogène à l'état sec et gazeux est notablement inférieure aux déterminations plus anciennes, elle diffère de 1782° de celle de MM. Favre et Silbermann qui a été employée presque exclusivement jusqu'à ce jour. Il y a là une erreur et elle est due sans doute à ce que MM. Favre et Silbermann ont opéré avec du chlore impur renfermant probablement de l'oxygène ou de l'acide hypochloreux. Les résultats de M. Abria qui a déterminé directement les trois valeurs, sont également fautifs; la somme des deux premiers nombres est nécessairement égale au dernier, malgré que le second nombre soit entaché d'une erreur de 3000°.

L'auteur, en se servant du même appareil, a déterminé l'affinité de l'hydrogène pour l'oxygène; on a brûlé l'oxygène dans une atmosphère d'hydrogène au moyen de l'étincelle d'induction. L'eau formée a été pesée et s'élevait à chaque expérience à 8 à 9 grammes. Le résultat rapporté à la molécule, en prenant les poids atomiques de M. Stas, est

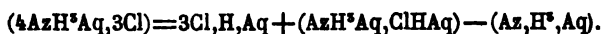
$$(H^2, O) = 68376^\circ.$$

Ce nombre dépasse de 4 millièmes celui que l'auteur a fait connaître à propos de la chaleur spécifique des solutions aqueuses.

Les résultats des diverses expériences ont présenté, au maximum, un écart de 1/6 pour 100. Les déterminations plus anciennes sont :

Dulong.....	69486
Hess.....	69584
Grassi.....	69332
Andrews.....	67616
Favre et Silbermann.....	68924.

On ne peut déterminer directement l'affinité de l'hydrogène pour l'azote; le mieux est de mettre à profit la décomposition d'une solution d'ammoniaque par le chlore. Le phénomène calorifique peut s'exprimer ainsi qu'il suit :



D'après les expériences de l'auteur, le dégagement de chaleur dans la réaction

$$(4AzH^3Aq, 3Cl) = 119613^\circ;$$

d'après le même,

$$(Cl, H, Aq) = 39315^\circ \text{ et } (AzH^3Aq, ClHAq) = 42270^\circ;$$

il résulte de là :

$$(Az, H^3, Aq) = 154755^\circ - 119613^\circ = 35142^\circ.$$

La chaleur d'absorption de l'ammoniaque par l'eau est, suivant l'auteur,

$$(AzH^3, Aq) = 8435^c.$$

D'où il résulte :

$$(Az, H^3, Aq) - (AzH^3, Aq) = (Az, H^3) = 26707^c.$$

MM. Favre et Silbermann ont trouvé pour la réaction du chlore sur l'ammoniaque 129720°, nombre qui dépasse celui de l'auteur de 10107°; d'où résulterait une grande différence pour la valeur de (Az, H^3) si les erreurs pour les autres nombres servant au calcul de cette valeur ne s'annulaient pas réciproquement. Voici un tableau donnant le calcul de l'affinité dans l'ammoniaque, d'après les nombres de l'auteur, ceux de MM. Favre et Silbermann et ceux de M. Favre, en faisant usage de la chaleur d'absorption de l'acide chlorhydrique corrigé par le même :

	Thomsen.	Favre et Silbermann.	Favre.
(H, Cl)	22001°	23783°	23783°
(HCl, Aq)	17314	16411	17479
(AzH ³ Aq, HClAq)	12270	13536	13536
(HCl, AzH ³ Aq)	51585	53730	54798
(H, Cl, AzH ³ Aq.)	154755	161190	164394
($\frac{1}{2}$ AzH ³ Aq, 3Cl)	119613	129720	129720
(Az, H ³ , Aq)	35142	31470	34674
(AzH ³ , Aq)	8435	8743	8743
(Az, H ³)	26707	22727	25931.

Quoique les nombres des 5° et 6° lignes diffèrent entre eux de 10 000 environ, les erreurs se compensent au point que les valeurs de (Az, H^3) ne diffèrent entre elles que de 3980 et 776°.

Les deux dernières colonnes font voir que le changement d'un nombre, tel que celui fait par M. Favre pour la chaleur d'absorption de HCl, peut exercer une influence sur d'autres nombres. Si on accepte comme exact le nombre 17479, on ne doit pas poser

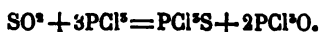
$$(Az, H^3, Aq) = 31470^c,$$

mais bien 34674°, à savoir un nombre plus grand de 3204, parce que (ClH, Aq) est un des éléments de calcul de (Az, H^3, Aq) .

CHIMIE MINÉRALE.

Action du trichlorure de phosphore sur quelques anhydrides et chlorures, par M. MICHAELIS (1).

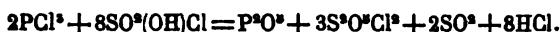
Anhydride sulfureux (2). — Les deux corps, dirigés en vapeurs à travers un tube chauffé au rouge, donnent de l'oxychlorure et du sulfochlorure de phosphore :



Hydroxylochlorure de sulfuryle. — Un mélange de



donne déjà à froid de l'anhydride sulfureux ; la réaction s'achève à chaud, et donne naissance au chlorure $\text{S}^2\text{O}^2\text{Cl}^2$:



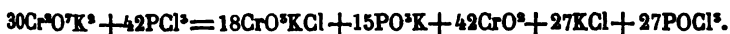
Le chlorure $\text{S}^2\text{O}^2\text{Cl}^2$ lui-même, traité par un excès de PCl^3 , se décompose d'après l'équation



Anhydride chlorochromique. — Chaque goutte de ce corps, en tombant dans du trichlorure de phosphore, y produit un sifflement et un phénomène lumineux ; à la fin de la réaction, les dernières additions produisent quelquefois une détonation. Si l'on distille le produit de la réaction, il ne passe que de l'oxychlorure, avec l'excès du trichlorure de phosphore et un peu de pentachlorure. Le résidu est formé de chlorure de chrome et d'anhydride phosphorique :



Bichromate de potassium. — A 166° , en tubes scellés, la réaction paraît avoir lieu d'après l'équation



Anhydride antimonieux. — Chauffé à 160° avec du trichlorure de phosphore en excès, il fournit de longs cristaux blancs qui, après quelques jours, se réunirent en mamelons ; c'était du trichlorure d'antimoine ; il était accompagné d'anhydride phosphorique ; en

(1) *Journal für praktische Chemie*. Nouv. série, t. IV, p. 449. — 1871, n° 20.

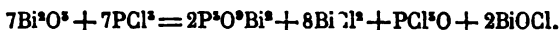
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XV, p. 185.

même temps il s'était formé du phosphore amorphe. Celui-ci provient évidemment de l'action de l'antimoine d'abord mis en liberté (l'anhydride arsénieux fournit de l'arsenic libre). En effet, l'expérience a montré que le trichlorure de phosphore, chauffé avec de l'antimoine, donne du phosphore rouge et du trichlorure d'antimoine. L'antimoine a donc plus d'affinité pour le chlore que le phosphore et l'arsenic.

Anhydride antimonique. — La réaction, qui a lieu à 160°, consiste simplement en un double échange de chlore et d'oxygène, qui fait encore ressortir la plus grande affinité de l'antimoine pour le chlore :



Oxyde de bismuth. — L'auteur interprète la réaction par l'équation



La présence de BiCl° est probable, parce que l'action de l'eau produit du trichlorure de bismuth et du bismuth métallique.

Oxyde de plomb. — Arrosé avec PCl° et chauffé sur la lampe, il produit une incandescence ; il y a du plomb réduit :



L'oxyde puce, introduit dans PCl° chauffé, produit un phénomène d'incandescence ; la réaction a lieu suivant l'équation

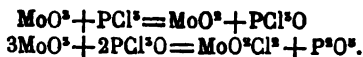


L'oxyde stannique donne du bi- et du tétrachlorure d'étain et de l'anhydride phosphorique.

L'oxyde de cuivre donne des chlorures cuivreux et cuivrique, du phosphate de cuivre et de l'oxychlorure de phosphore.

L'oxyde de mercure donne naissance à la même réaction.

Acide molybdique. — Il s'échauffe avec PCl° et se colore en bleu ; à 160°, le mélange devient bleu foncé. La réaction se représente par les deux équations :



Acide tungstique, peroxyde de manganèse, oxyde ferrique. — Pas de réaction.

Sur la composition de l'hydrate antimonique,
par M. A. GEUTHER (1).

D'après Berzelius, cet hydrate, préparé par l'action de l'eau régale sur l'antimoine, puis lavé à l'eau, renferme SbO^{H} . D'après M. Fremy, celui qui est obtenu en précipitant l'antimoniate de potasse par l'acide nitrique, lavant à l'eau et séchant à l'air, renferme SbO^{H} . Suivant l'auteur, cet hydrate, après une dessiccation de six mois à l'air, a pour composition SbO^{H} . Après une dessiccation à 175° , il renferme SbO^{H} . A 275° , il se déshydrate complètement, laissant de l'anhydride antimonique jaune qui perd déjà de l'oxygène à 300° en se transformant en antimoniate d'antimoine $\text{Sb}^{\text{H}}\text{O}^{\text{H}}$.

Sur l'existence d'un isomère de l'oxysulfure de carbone,
par M. KOLBE (2).

L'auteur pense qu'il doit exister deux oxysulfures de carbone différents; l'un serait $(\text{CO})\text{S}$, l'autre $(\text{CS})\text{O}$ (?).

Si le sulfocyanate de potassium $\text{CAz} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{CAz} \\ \text{K} \end{smallmatrix} \right\} \text{S}''$ traité par l'acide sulfurique fournit l'oxysulfure $(\text{CO})\text{S}''$, son isomère $\text{CS} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{CS} \\ \text{K} \end{smallmatrix} \right\} \text{Az}$ fournira l'oxysulfure de carbone isomérique $(\text{CS})\text{O}$.

De plus, on peut admettre qu'en faisant absorber l'oxysulfure par une solution alcoolique de potasse, on produit $(\text{CO}) \left\{ \begin{smallmatrix} \text{SK} \\ \text{OC}^{\text{H}} \end{smallmatrix} \right\}$ qui n'est pas identique, mais isomérique seulement avec $(\text{CS}) \left\{ \begin{smallmatrix} \text{OK} \\ \text{OC}^{\text{H}} \end{smallmatrix} \right\}$ que M. Debus a obtenu en traitant le xanthate d'éthyle par une solution alcoolique de potasse. Suivant l'auteur, cette question, que M. Bender (3) a déjà étudiée, demande à être approfondie.

Préparation du chlorate de baryte, par M. WIEDEMANN (4).

On chauffe pendant une demi-heure au bain-marie 1 équivalent de sulfate d'alumine, 1 équivalent d'acide sulfurique et 2 équivalents de chlorate de potasse avec assez d'eau pour avoir une bouillie

(1) *Journal für praktische Chemie*. Nouv. série, t. iv, p. 438. — 1871, n° 20.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. iv, p. 381. — 1871, n° 18.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. xii, p. 256. — 1869.

(4) *Archiv für Pharmacie*, t. cxcix, p. 66.

fluide. Par le refroidissement, il cristallise de l'alun, tandis que l'acide chlorique reste dissous. On ajoute alors trois à quatre volumes d'alcool, et on neutralise la liqueur filtrée par de l'eau de baryte; on filtre de nouveau pour séparer le sulfate de baryte et une nouvelle quantité d'alun, on chasse l'alcool par distillation et on fait cristalliser.

Sur le chromate de baryte, par M. E. ZETTNOW (1).

Lorsqu'on prépare l'acide chromique par la décomposition du chromate de baryte par l'acide sulfurique, on obtient quelquefois un sel qui, après dessiccation sur de la porcelaine poreuse, est d'un jaune rouge; c'est le même sel qu'on obtient par le refroidissement d'une solution de chromate neutre de baryte dans une solution bouillante d'acide chromique. C'est le bichromate $\text{BaO}, 2\text{CrO}^3, 2\text{H}^2\text{O}$ déjà décrit par M. Bahr. Les eaux mères de ces cristaux laissent déposer d'abord un mélange de ce bichromate et d'acide chromique, puis de l'acide chromique. Il ne paraît pas exister d'autres chromates de baryte que les sels BaCrO^3 et $\text{BaCr}^2\text{O}^7 + 2\text{H}^2\text{O}$.

Sur l'influence de quelques sels ammoniacaux sur la précipitation de l'acide phosphorique par le molybdate d'ammonium, par M. J. KOENIG (2).

L'oxalate et le citrate d'ammonium ont la propriété de décomposer à l'ébullition le phosphate tribasique de calcium précipité, de même que les phosphates de fer et d'aluminium. Après une ébullition d'une demi-heure, la totalité de l'acide phosphorique se trouve en dissolution, mais la liqueur filtrée n'est pas, ou n'est que très-incomplètement précipitée par le molybdate d'ammonium. Ce fait a engagé l'auteur à étudier l'influence des sels ammoniacaux sur la précipitation du phosphomolybdate d'ammonium. Les chlorure, acétate, sulfate et nitrate d'ammonium, même en grand excès (10 gr. sur 0,1634 gr. d'acide phosphorique) n'ont qu'une influence très-petite. Pour le citrate et l'oxalate, l'auteur est arrivé à des résultats beaucoup plus défavorables. Il a employé 10^{cc} d'une dissolution d'acide phosphorique correspondant à 0,2558 gr. de pyrophosphate de magnésie, qu'il a additionné de sel ammoniac et précipité par 200^{cc}

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXLV, p. 167. — 1872, n° 1.

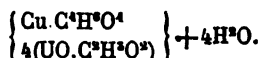
(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. x, p. 306.

de solution molybdique. La solution du citrate d'ammonium avait une densité de 1,085.

	Solution additionnée de	Mg ⁺ Ph ⁺ O ⁻ obtenu.
25 ^{cc}	de la solution du nitrate.....	0,2557
100 ^{cc}	— — —	0,2478
1 gr.	d'oxalate d'ammonium.....	0,2555
5	— — —	0,1932
10	— — —	0.

Sur quelques acétates doubles d'urane,
par M. G. RAMMELSBERG (1).

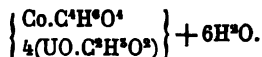
Acétate de cuivre et d'urane. — Cristaux rhomboédriques verts transparents et brillants, se déposant d'une solution des deux acétates mélangés. Les faces dominantes sont celles du rhomboèdre fondamental; les faces des prismes sont très-peu développées a:c=1:0,7725. Leur composition répond à la formule



Acétate de cobalt et d'urane. — Petits cristaux jaune-brun, du système orthorhombique :

$$a:b:c=0,8756:1:0,9484.$$

Il renferme



Ce sel devient violet à 130° et perd presque toute son eau. Grailich avait attribué 7 molécules d'eau à ce sel. Les acétates doubles isomorphes d'urane et de zinc, d'urane et de nickel ne renferment sans doute également que 6H⁺O, ce qui a lieu aussi pour l'acétate double magnésien.

Recherches sur le tungstène, par M. E. BOSCOE (2).

Les recherches de l'auteur lèvent tous les doutes qui restaient sur le poids atomique du tungstène et sur les formules de ses combinaisons. Il a confirmé pour son poids atomique le nombre 184 (moyenne observée = 184,04). Le métal fut préparé à l'état de pureté par réduction de l'acide tungstique, purifié lui-même par

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. cxlv, p. 158. — 1872, n° 1.

(2) *Chemical News*, t. xxv, p. 61.

une série de cristallisations de son sel ammoniacal. Sa densité à 12° est égale à 19,261.

Hexachlorure de tungstène WCl_6 . — Il a été obtenu en chauffant le métal dans un courant de chlore parfaitement desséché et privé d'air. S'il restait des traces d'air ou d'humidité, il se formerait en même temps de l'oxychlorure rouge dont la séparation de l'hexachlorure est très-difficile. Le métal prend feu dans le chlore à une température peu élevée et il se forme un sublimé grenu, formé de cristaux d'un violet foncé, qui finissent par se résoudre en un liquide rouge noir. On purifie ce produit par plusieurs distillations dans du chlore et finalement dans un courant d'hydrogène. Les cristaux violets deviennent pulvérulents par le refroidissement. L'hexachlorure parfaitement pur ne s'altère pas à l'air; mais pour peu qu'il contienne des traces d'oxychlorure, il attire l'humidité et émet des vapeurs d'acide chlorhydrique.

L'hexachlorure pur n'est attaqué que lentement par l'eau froide; mais s'il renferme des traces d'oxychlorure, il est immédiatement décomposé en donnant un oxyde vert. L'eau bouillante le transforme en acide tungstique, mais celui-ci retient énergiquement un peu de chlorure. Pour faire l'analyse de ce chlorure, on l'a décomposé par l'hydrogène à une température élevée et dosé l'acide chlorhydrique formé.

Il se dissout dans le sulfure de carbone, d'où il cristallise en tables hexagonales. Il fond à 275° (corrigé); des traces d'impuretés abaissent ce point à 180°, qui est celui indiqué par les précédents auteurs; il se concrète à 270°. Il bout à 346°,7 (pression de 759^{mm},5). Sa densité de vapeur a été prise à 440° (vapeur de soufre) et à 350° (vapeur de mercure); la moyenne obtenue dans le premier cas est 168,8; dans le second, 190,6. Ces différences doivent être attribuées à une dissociation. En effet, si on chauffe pendant plusieurs heures l'hexachlorure de tungstène dans un courant de gaz carbonique sec, il perd du chlore; ceci n'a pas lieu avec le pentachlorure.

Lorsqu'on chauffe l'hexachlorure un peu au-dessus de son point de fusion dans un courant d'hydrogène sec, on obtient de longues aiguilles noires, brillantes, qui, pulvérisées, sont d'un vert foncé, comme le manganate de potassium. C'est du *pentachlorure* WCl_5 ; on le purifie par plusieurs distillations dans l'hydrogène. Il est très-hygroscopique. Traité par une grande quantité d'eau, il donne une solution vert-olive, mais la majeure partie se transforme en oxyde bleu.

Le pentachlorure de tungstène fond à 248° , se concrète à 242° et bout à $275^{\circ},6$ (corrigé).

Sa densité de vapeur, prise à 440° , a été trouvée égale à 186,3 (moyenne de trois expériences). La théorie exige 180,7.

Tétrachlorure de tungstène WCl^4 . — Il reste comme résidu lorsqu'on distille l'hexachlorure, ou un mélange d'hexa- et de pentachlorure dans un courant d'hydrogène ou d'acide carbonique. C'est une poudre cristalline légère, d'un gris brun, très-hygroscopique, décomposable par l'eau en oxyde brun et acide chlorhydrique. Il est infusible et ne se volatilise pas sous la pression ordinaire. La chaleur le dédouble en pentachlorure et dichlorure. Chauffé au point de fusion du zinc, dans un courant d'hydrogène, il donne du tungstène métallique à l'état spongieux.

Le *dichlorure* WCl^2 , obtenu par la décomposition du tétrachlorure ou par la réduction de l'hexachlorure à une température élevée, forme une poudre grise, amorphe et sans éclat, non volatile, qui se modifie à l'air et qui est décomposée par l'eau avec production d'oxyde brun et dégagement d'hydrogène.

On a cherché vainement à obtenir un *mono-* et un *trichlorure* de tungstène.

On connaissait déjà les oxychlorures $WOCl^4$ et WO^2Cl^2 ; Persoz a émis des doutes sur leur existence, ainsi que M. Debray, qui avait trouvé pour le premier une densité de vapeur anormale(1).

L'*oxychlorure* $WOCl^4$ s'obtient en aiguilles rouge-rubis lorsqu'on soumet l'oxyde ou l'oxychlorure suivant à l'action des vapeurs de l'hexachlorure mélangées de chlore. Il fond à $210^{\circ},4$ et se concrète à $206^{\circ},7$. Il bout à $227^{\circ},5$ (corrigé); sa vapeur est rouge, mais plus claire que celle de l'hexachlorure. Exposé à l'air, il se recouvre d'une couche jaune de dioxychlorure. M. Debray avait trouvé pour sa densité de vapeur le nombre 148, tandis que la théorie exige 171. L'auteur a fait plusieurs expériences à ce sujet et a trouvé, en opérant à 440° , les nombres 171,3 et 171,7; dans la vapeur de mercure les nombres obtenus ont été 175,8 et 170,8; la densité de vapeur de $WOCl^4$ est donc normale.

Le *dioxychlorure* WO^2Cl^2 s'obtient en chauffant l'oxyde brun dans un courant de chlore. Sa densité de vapeur n'a pu être prise, car il est encore liquide à 440° .

Le brome agit énergiquement sur le tungstène en donnant, non

(1) *Bulletin de la Société chimique*, [2] t. v, p. 121.

l'hexabromure, mais le *pentabromure*, qui est en cristaux foncés, à éclat métallique, fusibles à 276° et se concrétant à 273°; il bout à 333° (corrigé). L'eau le décompose en donnant de l'acide bromhydrique et de l'oxyde bleu. Chauffé à 350° dans un courant d'hydrogène, il donne un composé qui est probablement WBr^3 , mais qui se décompose rapidement en donnant une poudre noire (dibromure).

Les *oxybromures* $WOBr^4$ et WO^2Br^2 s'obtiennent lorsqu'on chauffe dans la vapeur de brome un mélange de 2 parties WO^2 et de 1 partie de tungstène métallique. Le premier peut être séparé du second par sublimation.

Le dioxybromure est également volatil, mais seulement au rouge. Le monoxybromure fond à 277°, bout à 377°,5 et est facilement décomposé par l'eau qui n'attaque pas le dioxybromure.

En chauffant au rouge le tungstène dans la vapeur d'iode, mélangée de gaz carbonique, on obtient le *diiodure* WI^2 , infusible et ne se volatilisant pas sans décomposition.

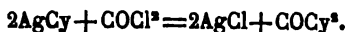
CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la préparation de l'oxycyanure de carbone, par M. W. F. GINTL (1).

L'auteur s'est proposé de préparer la combinaison $COCy^2$ et d'en étudier les réactions. Le cyanure d'argent est décomposé de la manière suivante par l'oxychlorure de carbone :



et non pas d'après l'équation



Un cyanure de métal diatomique n'a pas fourni de meilleur résultat. L'auteur essaye en ce moment l'action du cyanure d'argent sur l'oxysulfure de carbone.

Sur le chlorobromure de carbone, par M. E. PATERNO (2).

Par l'action du brome sur le chloroforme, on obtient une combinaison qui renferme CCl^2Br . C'est un liquide incolore, transparent

(1) *Journal für praktische Chemie*. Nouv. série, t. IV, p. 362. — 1871, n° 18.

(2) *Gazetta chimica italiana*, t. I, p. 593.

et mobile, qui se décompose à la lumière en mettant du brome en liberté. Son odeur rappelle celles du chloroforme et du tétrachlorure de carbone. Il bout à $104^{\circ},3$; sa densité à 0° est égale à 2,058 (1).

On obtient un autre chlorobromure de carbone, qui est cristallisé, $C^2Cl^4Br^2$, par l'action du brome sur le diméthyle pentachloré.

Action du chlorobromure de phosphore sur le chloral,
par M. E. PATERNO (2).

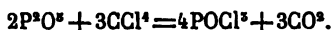
L'auteur a fait voir, il y a quelques années, que, sous l'influence de PCl^4 , le chloral sec fournit un dérivé chloré du diméthyle C^2HCl^4 (3). Le chlorobromure de phosphore PCl^4Br^2 (par addition de Br^2 à PCl^4 refroidi par la glace) donne un dérivé analogue, qui renferme $C^2Cl^4.CHBr^2$. C'est un liquide incolore, transparent, très-réfringent, se décomposant sous l'influence des rayons solaires. Il a une odeur camphrée. Il est insoluble dans l'eau et bout à 200° , en éprouvant un commencement de décomposition. Sa densité à 0° est égale 2,317; il ne se concrète pas dans un mélange réfrigérant.

Action de l'anhydride phosphorique sur le tétrachlorure de carbone, par M. GUSTAVSON (4).

Lorsqu'on chauffe à $200-210^{\circ}$, pendant 48 heures, 1 molécule P^2O^5 avec 2 à 3 molécules CCl^4 , il se forme du gaz phosgène (5) :



On obtient ainsi 80 p. 100 de la quantité théorique de phosgène; une partie de CCl^4 reste toujours inaltérée; si l'on en emploie une quantité plus faible, il ne se forme que peu ou point de phosgène; la réaction est alors :



(1) MM. Friedel et Silva ont obtenu le même produit bouillant entre 103 et 104° , et ont communiqué son mode de préparation et ses principales propriétés à la Société chimique, en juillet 1871. Ce chlorobromure peut être distillé sur le sodium sans être notablement attaqué. Avec le potassium, même en très-petite quantité, il donne lieu, quand on chauffe, à une violente explosion. (G. F.)

(2) *Gazetta chimica italiana*, t. 1, p. 593.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. XI, p. 485.

(4) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. V, p. 30. — 1871, n° 1.

(5) M. Schützenberger a déjà obtenu ce corps par l'action de l'anhydride sulfurique sur le tétrachlorure de carbone (voy. *Bulletin de la Société chimique*, t. XII, p. 198).

**Sur la nitrosodiéthylamine, par MM. A. GEUTHER
et L. SCHIELE (1).**

La nitrosodiéthylamine n'est attaquée que lentement à 100° par les alcalis caustiques; à 130-150°, la décomposition est plus complète. Elle donne naissance à un gaz alcalin et combustible renfermant de l'ammoniaque et de l'éthylamine (analyse du chloroplatinate). L'auteur représente cette réaction par l'équation suivante, qui est défectueuse :

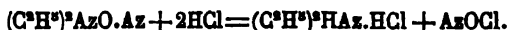


C'est donc un moyen inverse de passer de la diéthylamine à l'éthylamine (la nitrosodiéthylamine résulte de l'action de l'azotite de potasse sur la diéthylamine) (2).

Parmi les agents réducteurs, l'hydrogène sulfuré, le sulfure ammonique, le sulfate ferreux, le bisulfite de sodium, sont sans action, même à 100°, sur la nitrosodiéthylamine. L'amalgame de sodium, au contraire, en présence de l'eau, l'attaque énergiquement en dégageant du protoxyde d'azote et en mettant de la diéthylamine en liberté :



On sait que l'acide chlorhydrique concentré transforme la nitrosodiéthylamine en chlorure de diéthylamine et acide azoteux, avec fixation d'eau. L'acide chlorhydrique sec agit d'une manière analogue; seulement, au lieu d'acide azoteux, il se dégage un gaz jaune qui ne peut être que du chlorure de nitrosyle, AzOCl :



**Action de l'éthylate de sodium sur le benzoate d'éthyle,
par MM. A. GEUTHER et L. SCHIELE (3).**

À 160°, ces deux corps réagissent en produisant du benzoate de sodium et de l'éther $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}$; mais il se forme en même temps de petites quantités de trois autres composés. Le produit de la réaction donne par addition d'eau une huile qui a été chauffée à 110° avec de la soude, pour lui enlever tout l'éther benzoïque non attaqué. La solution aqueuse renferme du benzoate et du formiate de soude.

(1) *Journal für praktische Chemie*. Nouvelle série, t. iv, p. 435. — 1871, n° 20.

(2) *Bulletin de la Société chimique*. Nouvelle série, t. i, p. 382.

(3) *Journal für praktische Chemie*. Nouvelle série, t. iv, p. 446. — 1871, n° 20.

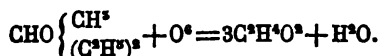
Le produit oléagineux étant rectifié, fournit des produits passant à 200 et à 230°, et un résidu ne distillant pas à 360°. Les premières portions ont sensiblement la même composition, correspondant à la formule $C^{26}H^{46}O^3$, ou $C^{26}H^{44}O^3$. La portion passant au delà de 360° en gouttes épaisses et jaunes renferme $C^{27}H^{50}O$.

Les auteurs indiquent pour la formation de ces composés des équations qui ne paraissent guère plausibles.

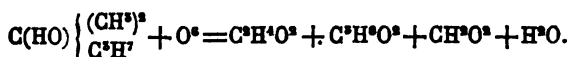
Sur l'oxydation des alcools tertiaires,
par M. A. BUTLEROW (1).

Dans l'oxydation des alcools tertiaires, comme dans celle des acétones, un des radicaux d'alcools (le plus simple s'il y en a plusieurs) reste uni au carbone qui unit la molécule, donnant un acide $C^xH^{2x}O^2$; les deux autres radicaux alcooliques s'oxydent isolément et donnent, s'ils sont primaires, des acides renfermant le même nombre d'atomes de carbone. Il ne se forme jamais de l'acide formique, mais, à sa place, de l'acide carbonique.

Méthyl-diéthylcarbinol. Il s'oxyde d'après l'équation

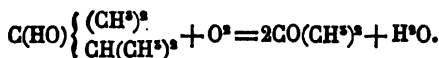


Diméthylpropylcarbinol. — Il donne de l'acide acétique, de l'acide propionique et de l'acide formique ou carbonique (Popoff):



Le *triéthylcarbinol* $C(HO)(C^2H^5)^3$ donne de même de l'acide acétique et de l'acide propionique (Nahapetian).

Le *triméthylcarbinol* paraît faire exception à cette règle; car il donne de l'acétone, de l'acide acétique et de l'acide propionique. Ceci s'expliquerait si l'on admet que l'acétone est un produit d'oxydation intermédiaire. Avec le *diméthyle-pseudopropylcarbinol*, l'oxydation s'arrête à la formation de l'acétone :



Quant à la formation d'acide propionique, elle contredit formellement le principe énoncé. Les expériences ayant été répétées avec plus de soin, l'auteur reconnut qu'il ne se forme pas d'acide pro-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 484. — 1871, n° 16.

pionique, et que le sel d'argent qu'il avait autrefois analysé est un sel d'argent double des *acides acétique* et *isobutyrique*. Ce sel double a, du reste, pu être obtenu synthétiquement; il cristallise en fines aiguilles mates, groupées en faisceaux, ne ressemblant ni à l'acétate, ni au propionate, ni à l'isobutyrate d'argent. Il suffit de traces de ce dernier sel pour modifier la forme de l'acétate d'argent.

La formation d'acide isobutyrique $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CO}^2\text{H}$ ne contredit pas à la loi énoncée plus haut; elle doit être attribuée à une transformation moléculaire semblable à celle qui accompagne la transformation de l'alcool isobutyrique en triméthylcarbinol (Linnemann).

Sur les combinaisons propyloques normales,
par M. Ed. LINNEMANN (1).

Alcool propylique normal. — Il a été obtenu par la saponification du benzoate de propyle pur par la potasse, au bain-marie, distillation sur de la potasse solide, puis sur de la baryte. Liquide incolore, un peu épais et très-réfringent, brûlant avec une flamme claire, non fuligineuse; il est inactif sur la lumière polarisée, ne se concrète pas à -20° et bout à $97^\circ,41$. Densité à $15^\circ = 0,8066$.

Benzoate de propyle. — Liquide épais, réfringent, presque inodore, à peu près insoluble dans l'eau, bouillant à $229^\circ,47$. Densité à $16^\circ = 1,0316$. Il a été préparé par l'action du benzoate d'argent sec sur l'iodure de propyle dérivé de l'acide propionique (2).

Acétate de propyle. — Obtenu par l'action de l'acétate d'argent sur le même iodure de propyle. Liquide incolore, mobile, très-volatil, soluble dans 60 volumes d'eau à 16° . Il bout à $101^\circ,98$. Sa densité à 15° est égale à 0,892.

Propionate de propyle. — Obtenu comme les précédents. Liquide mobile, incolore, d'une odeur agréable de poire et d'éther acétique. Il bout à $122^\circ,44$; densité à $13^\circ = 0,8885$.

Butyrate de propyle. — Bout à $143^\circ,42$; densité à $15^\circ = 0,8789$.

Iodure de propyle. — Liquide incolore, mobile, très-réfringent; son odeur rappelle celle de l'iodure d'éthyle. Il dissout un peu d'eau et bout à $102^\circ,20$. Densité à $16^\circ = 1,7610$. Il a été obtenu en partant de l'alcool propylique pur bouillant à $97^\circ,41$. Chauffé à 150° avec 4 fois son volume d'acide iodhydrique fumant, il n'est pas modifié et il ne produit pas trace d'iodure d'isopropyle. Chauffé pendant 24

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXI, p. 26. — Janvier 1872.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XVII, p. 161.

heures à 100° avec 6 volumes d'eau, il se dédouble en partie (36 %) en acide iodhydrique et alcool propylique normal.

Par l'action de l'oxyde de mercure ou d'argent, au bain-marie, sur une solution acétique d'iodure de propyle, il se forme un peu de propylène, de l'éther propylique normal, de l'acétate de propyle et de l'alcool propylique normal. Il n'y a aucune formation de composés isopropyliques. L'éther propylique normal C^3H^7O est un liquide léger, très-volatil, d'une odeur éthérée pure, distillant de 82 à 86°.

Le chlorure d'iode agit énergiquement sur l'iodure de propyle, en mettant de l'iode en liberté et en produisant du chlorure de propyle, exempt de chlorure d'isopropyle. Le protochlorure d'iode employé avait été préparé en fondant I^2 avec ICl^3 (c'est un liquide brun-rouge se concrétant par le froid en cristaux prismatiques fusibles à 17°).

Chlorure de propyle. — Liquide mobile, d'une odeur agréable, insoluble dans l'eau, bouillant à 46°, 44. Densité à 19° = 0,8959. Il a été obtenu par l'action du chlorure de mercure sur l'iodure de propyle de l'alcool de fermentation, à 130°, pendant trois heures.

Bromure de propyle. — Liquide mobile, bouillant à 70°, 82. Densité à 16° = 1,3577. Il a été obtenu en partant de l'iodure propylique de fermentation, transformé en acétate; saponifiant celui-ci et transformant en bromure l'alcool ainsi obtenu, en le chauffant à 120° avec de l'acide bromhydrique concentré.

Bromure propylique bromé. — On chauffa pendant 4 heures à 140°, 55° de bromure de propyle avec 65,5 de brome. Après l'élimination de l'acide bromhydrique, le produit fut distillé avec de l'eau, lavé à la potasse et à l'eau, séché sur de la potasse et rectifié. La portion principale passait de 139 à 140° et possédait la composition et les propriétés du bromure de propylène. Densité = 1,9463 à 17°.

Chauffé avec de l'acide acétique et du zinc, il donne du bromure de propyle normal et du propylène. Avec de l'eau à 200°, il fournit de l'acétone et de l'acide bromhydrique. Le bromure de propyle bromé est donc identique avec le bromure de propylène, de même que le bromure d'isopropyle bromé.

Transformation de l'alcool propylique normal en alcool isopropylique, par M. Ed. LINNEMANN (1).

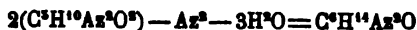
L'auteur commence par mentionner les réactions qui conduisent

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXI, p. 43. — Janvier 1872.

de l'alcool propylique normal à l'alcool isopropylique. Il cite en premier lieu la transformation réalisée d'abord par M. Berthelot, du propylène en chlorure, bromure et iodure isopropyliques, puis en acide isopropylsulfurique, etc.; enfin la décomposition des azotites des amines primaires et secondaires. L'auteur a repris l'étude de cette dernière réaction (1).

Transformation du nitrite de propylamine en alcool isopropylique. — La propylamine normale, déjà étudiée par M. Silva, a été préparée en transformant l'iodure propylique de fermentation en cyanate (par le cyanate d'argent), traitant ce dernier par la potasse et recueillant les gaz dans de l'acide chlorhydrique (32^{gr} d'iodure ont fourni 10^{gr} de chlorhydrate de propylamine, au lieu de 15^{gr}). Le chlorhydrate de propylamine n'est pas très-déliquescant; bien sec, il se transforme à 146° en une masse cristalline transparente, qui fond à 155-158°. La propylamine, mise en liberté par la potasse, bout à 46°,0; sa densité à 20° est égale à 0,7186. L'azotite de propylamine a été obtenu par double décomposition entre ce chlorhydrate (14^{gr} dissous dans 300^{cc} d'eau) et l'azotite d'argent (30^{gr}).

La transformation isomérique du propyle n'a lieu que par la décomposition de l'azotite, et non au moment de sa formation, ainsi que s'en est assuré l'auteur. La transformation a lieu par la distillation sèche, et il est facile de séparer l'alcool isopropylique du produit de la distillation. Cet alcool renferme un autre produit déjà signalé, la nitrosodipropylamine, qui reste lorsqu'on redistille l'alcool après l'avoir séché sur de la potasse. Ce produit ne résulte pas d'un mélange de dipropylamine, comme on l'avait pensé, mais d'une décomposition de l'azotite de propylamine lui-même :



(14^{gr} de chlorhydrate de propylamine ont fourni 3^{gr},8 d'alcool isopropylique, au lieu de 8^{gr},7, et 1^{gr},5 de nitrosodipropylamine).

L'alcool isopropylique obtenu fut purifié par sa transformation en iodure, en le saturant d'acide iodhydrique, puis en chlorure par l'action du chlorure de mercure sur l'iodure; enfin le chlorure fut saponifié par l'action de l'eau à 100° pendant 24 heures.

L'alcool isopropylique pur bout à 82°,85 (corrigé); sa densité à 16° est égale à 0,7876.

Iodure d'isopropyle. — Séché sur de l'anhydride phosphorique, il bout à 88,7-89°,5; sa densité à 15° est égale à 1,7109.

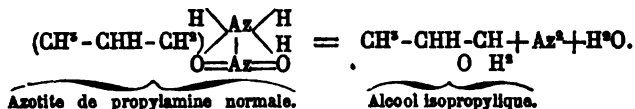
(1) Voy. *Bulletin de la Société chimique*, t. x, p. 127.

Les dérivés haloïdes isopropyliques présentent une grande analogie avec ceux du triméthylcarbinol; comme ceux-ci (Butlerow), ils sont très-facilement décomposés par l'eau. L'iodure se dissout complètement, en se décomposant, lorsqu'on le chauffe à 100° pendant 48 heures, avec 8 fois son volume d'eau; le chlorure se décompose encore plus facilement.

Benzoate d'isopropyle (1). — C'est l'éther isopropylique le plus caractéristique; il se décompose par la distillation en acide benzoïque et propylène :



Ces expériences mettent hors de doute la transformation de l'azotite de propylamine en alcool isopropylique. L'auteur représente cette transformation par les formules :



On pourrait aussi admettre qu'il y a dédoublement en azote, eau et propylène, et que ce dernier se recombine à de l'eau pour donner l'alcool isopropylique.

Transformation du bromure ou du chlorure de propylène en acétone ou en dérivés isopropyliques. — Le bromure de propylène, identique, comme on l'a vu, avec le bromure de propyle bromé, fut obtenu en absorbant par le brome le propylène produit par l'action du zinc sur une solution acétique d'iodure d'allyle. Après rectification, il bouillait à 141°,61; densité à 17°,5 = 1,9463.

L'hydrogène naissant produit par le zinc et l'acide acétique le décompose énergiquement, en mettant du propylène en liberté.

L'amalgame de sodium agit de même sur sa solution dans l'alcool faible.

Le bromure de propylène monobromé donne, dans les mêmes circonstances, du propylène bromé.

Le bromure de propylène, chauffé à 150° avec 4 volumes d'acide iodhydrique, fournit de l'iodure d'isopropyle, accompagné d'alcool isopropylique.

Le bromure de propylène se dissout complètement lorsqu'on le chauffe pendant 6 heures à 180°, avec 5 fois son volume d'eau; le produit de la réaction est de l'acétone.

(1) Voy. Silva, *Bulletin de la Société chimique*, t. XII, p. 224.

L'auteur a soumis le propylène monobromé aux mêmes réactions : il résiste à l'action de l'hydrogène naissant, en solution acide aussi bien qu'en solution alcaline. L'eau à 20° le transforme en acétone $\text{CH}^3\text{—CO—CH}^3$, et non en aldéhyde propylique $\text{CH}^3\text{—CHO=CH}^2(1)$, comme on aurait pu s'y attendre. Il y a donc, comme avec le bromure de propylène, déplacement d'un atome d'hydrogène.

Le *chlorure de propylène*, obtenu par l'action du chlore sur le propylène, dégagé par la réaction du zinc et de l'acide acétique sur le bromure de propylène, bout à 96°,82 (corrigé) ; sa densité à 14° est égale à 1,1656.

Il se comporte, à l'égard de l'hydrogène naissant, tout autrement que le bromure de propylène ; en solution acide, il n'est pas attaqué.

L'action de l'acide iodhydrique, au contraire, est la même, et donne naissance à de l'iodure d'isopropyle.

Chauffé avec de l'eau, il donne de l'acétone et, en outre, un peu d'aldéhyde propylique, quoique le chlore y occupe la même position que le brome dans le bromure.

Le *propylène monochloré* n'est pas notablement attaqué par l'hydrogène naissant. L'eau à 180° le transforme en acétone.

Essais comparatifs avec le méthylbromacétol et le méthylchloracétol. — Le premier de ces corps, isomérique avec le bromure de propylène, et qui s'obtient par l'action de PCl^3Br^3 sur l'acétone, fournit non du propylène, mais de l'*hydrure de propyle*, par l'action du zinc et de l'acide acétique.

Le méthylchloracétol, préparé par l'action de PCl^3 sur l'acétone (bouillant à 69°,69 ; densité à 16° = 1,827), se comporte à l'égard de l'hydrogène naissant comme son isomère, le chlorure de propylène. L'eau ne l'altère pas à 140°, mais à 160-180° elle le transforme en acétone. L'acide iodhydrique, à 140°, produit la même transformation.

Ces expériences démontrent que tous les dérivés propyléniques ont une tendance prononcée à se transformer en acétone ou en combinaisons isopropyliques. Il existe d'autres réactions conduisant à la même conclusion : ainsi, le propylglycol se transforme en iodure d'isopropyle par l'action de IH ; l'oxyde et l'oxychlorure de propylène donnent de l'alcool isopropylique par l'action de l'hydrogène.

Transformation inverse de l'alcool isopropylique en alcool propylique normal. — Le moyen le plus sûr est celui qu'a indiqué

() Cette formule ne saurait être celle de l'aldéhyde propylique, qui doit être $\text{—CH}^2\text{—CHO}$. C. F.

M. Schorlemmer(1) : il consiste à transformer les combinaisons isopropyliques en hydrure de propyle et celui-ci en chlorure propylique. La transformation du méthylbromacétol en hydrure de propyle n'est donc pas sans importance; elle établit un lien entre l'acétone et l'alcool propylique normal.

Une autre méthode, due à M. Wurtz(2), repose sur la production d'aldéhyde propylique par le propylglycol. A cette réaction se rattache la formation de l'aldéhyde propylique par la décomposition du chlorure de propylène par l'eau.

**Sur l'électrolyse de l'acide itaconique,
par MM. G. AABLAND et E. CARSTANJEN (3).**

Une solution saturée d'itaconate de potasse, soumise à l'électrolyse, a fourni au pôle positif de l'acide carbonique et de l'allylène; peut-être se forme-t-il aussi de l'acide malonique; au pôle négatif, il se produit sans doute de l'acide pyrotartrique.

**Sur l'acide nonylique dérivé de l'alcool octylique de l'essence
d'heracleum, par MM. A. FRANCHIMONT et Th. ZINCKE (4).**

Les auteurs ont fait voir que l'essence d'heracleum est formée d'acétate d'octyle et de butyrate d'hexyle; déjà antérieurement, M. Zincke avait retiré de l'alcool octylique de l'essence d'heracleum indigène.

L'alcool octylique, retiré de cette essence, fut transformé en cyanure d'octyle par la méthode ordinaire; puis ce cyanure fut saponifié par de la potasse alcoolique, et transformé ainsi en un acide à 9 atomes de carbone, qui fut isolé par l'addition d'acide sulfurique, et distillation avec la vapeur d'eau.

Cet acide nonylique, séché et rectifié, est un liquide oléagineux, d'une odeur faible, se prenant par le froid en une masse lamelleuse fusible à $+10^{\circ}$; purifié par le sel barytique, il fond à $12^{\circ},12$ et se concrète à $11^{\circ},5$. Il bout à $253-254^{\circ}$, sous une pression de $758^{\text{mm}},8$. Densité à $17^{\circ},5=0,9065$.

L'éther méthylique $\text{C}^{\text{H}}^{\text{H}}\text{O}(\text{CH}^{\text{H}}\text{O})$ est un liquide mobile; il bout à $213-214^{\circ}$ (pression de $756,8^{\text{mm}}$); densité à $17^{\circ},5=0,8765$.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XII, p. 358.

(2) *Répertoire de chimie pure*, t. 1, p. 427.

(3) *Journal für praktische Chemie*. Nouvelle série, t. IV, p. 376. — 1871.

(4) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. V, p. 19. — 1872, n° 1.

L'éther éthylique bout à 227-228° (757^{mm}); densité à 17°, 5 = 0,8655.

Les *nonylates alcalins* cristallisent en lamelles nacrées; le sel potassique est décomposé par l'alcool.

Le *nonylate de baryum* ($C^9H^{17}O^2$)²Ba cristallise en lamelles minces, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *nonylate de calcium* ($C^9H^{17}O^2$)²Ca, obtenu par double décomposition, cristallise dans l'alcool en lamelles nacrées. On obtient des sels basiques lorsqu'on dissout l'acide dans la chaux et qu'on traite la solution par un courant d'acide carbonique.

Le *sel de cuivre* obtenu par précipitation et dissous dans l'alcool, s'en sépare en gouttelettes qui se concrètent en mamelons; il fond vers 260°.

Le *sel de cadmium*, obtenu de même, est en lamelles fusibles à 96°; le *sel de zinc* ressemble au sel de cadmium et fond à 131-132°; il est peu soluble dans l'alcool bouillant. Enfin, le *sel de plomb* forme une poudre grenue blanche, fusible à 91-92°.

L'acide nonylique doit avoir évidemment une constitution correspondante à celle de l'alcool octylique, le carboxyle occupant la position de l'hydroxyle, et les auteurs considèrent leur alcool octylique comme l'alcool normal; l'acide qui en dérive doit donc aussi être l'acide normal.

Cet acide nonylique paraît être identique avec celui que fournit l'essence de rue; les preuves expérimentales, résultant d'une étude comparative, restent encore à faire.

**Sur la nature des amidés et des imides,
par M. MENSCHUTKINE (1).**

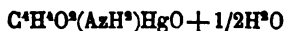
On a regardé jusqu'à présent ces deux classes de corps comme bien distinctes l'une de l'autre; cependant il existe une grande conformité entre leurs réactions. Les uns et les autres donnent des combinaisons métalliques avec l'argent et le mercure, et peuvent être transformés en sels amidés par l'action des terres alcalines.

La *succinimide* fond à 126° et bout à 287-288°; sa combinaison argentique $C^4H^4O^2AzAg$ renferme $\frac{1}{2}$ H^2O , qui se dégage à 100°, mais non sur l'acide sulfurique. Gerhardt et Laurent avaient pris cet hydrate pour du succinamate d'argent. On l'obtient le plus facilement (Bunge) par l'action de l'oxyde d'argent sur une solution

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 27. — 1872, n° 1.

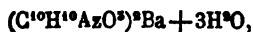
aqueuse de succinimide. La combinaison mercurique ($C^4H^4O^2Az$) Hg , obtenue de même, forme des cristaux solubles dans l'eau et dans l'alcool. Elle se combine à $HgCl^2$.

La *succinamide* forme des combinaisons analogues :



cristallise par le refroidissement. La combinaison mercurique de la phénylsuccinamide est très-peu soluble.

La transformation connue de la succinimide en acide succinamique s'effectue facilement par l'ébullition avec un lait de chaux. Le succinamate de calcium est soluble et incristallisable. La phénylsuccinimide se transforme d'une manière plus nette ; les sels de baryum,



et de calcium de l'acide phénylsuccinamique n'ont été obtenus que par double décomposition, en flocons blancs, devenant cristallins sous l'eau. L'acide libre



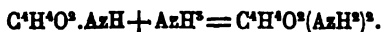
cristallise dans l'eau bouillante en petites aiguilles fusibles à $148^{\circ},5$. Chauffé plus fort, il se transforme en imide et en eau.

La succinamide peut également se transformer en acide succinamique par l'action de la chaux :



La phénylsuccinamide donne de même l'acide phénylsuccinamique.

La succinimide peut se transformer en amide par l'action de l'ammoniaque alcoolique :



Il se forme en même temps du succinamate d'ammonium.

Dans les mêmes circonstances, la phénylsuccinimide donne de la phénylsuccinamide. Celle-ci est soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'alcool ; elle forme des aiguilles aplaties fusibles à 181° .

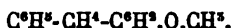
Inversement, les amides et les acides amidés se transforment par la chaleur dans les imides correspondantes. Une réaction intéressante est celle de l'acide succinique sur l'acétamide : il se forme de la succinimide, de l'acide acétique et de l'eau :



L'auteur définit les imides : *des dérivés amidés se transformant en acides amidés par fixation d'eau, et en amides par fixation d'ammoniaque.*

Synthèse d'un nouveau phénol, par M. E. PATERNO (1).

L'auteur a étendu à la synthèse d'une nouvelle série de phénols la réaction que M. Zincke a employée pour obtenir de nouveaux hydrocarbures. Il a fait agir le zinc sur un mélange de toluène chloré et de méthylphénol ou anisol. En chauffant légèrement, il se produit une vive réaction accompagnée d'un fort dégagement d'acide chlorhydrique. A la distillation, après que l'excès des corps réagissants a distillé, le thermomètre monte rapidement à 300° et il distille une huile plus dense que l'eau, renfermant, après rectification, $C^6H^{10}O$. C'est l'éther méthylique d'un phénol :



Il fournit, en effet, de l'iodure de méthyle par l'action de l'acide iodhydrique à 150°. Dans cette opération, il se forme un corps oléagineux difficilement volatil, se dissolvant dans le carbonate de potasse avec une belle couleur verte. Purifié par distillation, il s'obtient en lamelles assez volumineuses. C'est probablement le nouveau phénol pur. On peut l'obtenir directement par l'action du zinc sur un mélange de phénol et de toluène chloré.

Sur l'acide bromophénylsulfureux, par M. B. FITTIG (2).

M. Ross Garick a étudié l'acide bromophénylsulfureux, obtenu par l'action du brome sur l'acide phénylsulfureux, et, en comparant ses sels avec ceux de l'acide de Couper (benzine bromée et acide sulfurique), a conclu à l'isomérisie des deux acides. Le dernier, fondu avec la potasse, lui a fourni de la résorcine, tandis que le premier n'a pas donné de résultats nets. L'auteur a engagé M. Wœlz à répéter les expériences de M. Garrick sur ce dernier point. Le sel de potassium de l'acide est fondu avec de la potasse à une température aussi basse que possible; la masse dissoute dans l'eau et acidulée par l'acide chlorhydrique, cède à l'éther une petite quantité d'un liquide impur, d'une couleur foncée, possédant les propriétés du produit obtenu par M. Garrick.

(1) *Journal für praktische Chemie*. Nouvelle série, t. IV, p. 458. — 1871, n° 20.

(2) *Zeitschrift für Chemie*. Nouvelle série, t. VII, p. 449.

Cette masse, traitée par l'eau, s'y dissout en partie; il reste une huile d'une odeur phénolique, et la solution aqueuse laisse par évaporation spontanée un résidu cristallin. Ce corps produit, avec le perchlorure de fer, une coloration violette, en même temps qu'il se précipite un corps foncé. Sublimé entre deux verres de montre, à travers une feuille de papier buvard, il donne un corps parfaitement blanc qui n'est autre que la *résorcine*. L'hydroquinone, qui aurait pu se former dans l'action de la potasse sur l'acide bromophénylsulfureux de M. Garrick, n'est altérée ni par la sublimation ni par la fusion avec la potasse; il n'est donc pas probable qu'il y a eu une transformation moléculaire pendant la réaction.

M. Wœlz, en distillant le bromophénylsulfite de potassium avec le cyanure de potassium, a obtenu du benzonitrile et de la paradicyanobenzine; le premier composé fournit de l'acide benzoïque par l'action de la potasse alcoolique, et le second, de l'acide téréphtalique. Ces résultats sont d'accord avec ceux obtenus dans l'action de la potasse fondante, et montrent que, malgré les différences qui existent entre les sels, l'acide de M. Garrick se comporte dans ces réactions comme celui de M. Couper. L'auteur croit qu'il est nécessaire de répéter avec soin les expériences de M. Garrick avant de tirer une conclusion de ces faits.

Sur les phénols monochloracétique et amidacétique,
par M. E. W. PREVOST (1).

Le phénol, chauffé avec du chlorure d'acétyle chloré, aussi longtemps qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique, donne à la distillation un liquide passant entre 230 et 235°, et qui, dissous dans l'alcool, fournit par évaporation lente au-dessus de l'acide sulfurique, des aiguilles soyeuses de monochloracétate de phényle :



Ce composé, qui a la même odeur que le phénol, a une réaction acide, est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther, et fond à 40°, 2.

Lorsqu'on le chauffe à 140° en tube scellé, avec une solution alcoolique d'ammoniaque, il se dépose après le refroidissement des cristaux abondants. On les fait dissoudre dans l'eau, on les met en digestion pendant quelque temps avec de l'hydrate de plomb, on

(1) *Journal für praktische Chemie*. Nouvelle série, t. IV, p. 379. — 1871.

filtre, on précipite le plomb par l'hydrogène sulfuré, on évapore au bain-marie et on fait cristalliser au-dessus de l'acide sulfurique. Les cristaux ainsi obtenus sont de l'amidacétate de phényle :



Il cristallise en aiguilles blanches, à réaction faiblement acide, solubles dans l'eau, presque insolubles dans l'alcool et dans l'éther. A 129,5°, il commence à se ramollir ; à une température plus élevée, il prend une couleur foncée. Il n'éprouve pas d'altération notable à 133° ; chauffé plus fort, il est décomposé.

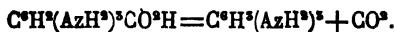
Sur la triamidobenzine, par M. H. SALKOWSKI (1).

On ne connaît pas encore avec certitude de triamidobenzine ; sa formation, par réduction de l'acide picrique (Lautemann, Gauhe), n'est pas mise hors de doute et a même été niée par M. Heintzel, d'après lequel c'est du triamidophénol qui prend naissance.

L'acide chrysanisique étant de l'acide dinitramidobenzoïque, son dérivé par réduction doit être envisagé comme de l'acide triamidobenzoïque :



et il était à prévoir que ce dernier se décomposerait sous l'influence de la chaleur en acide carbonique et triamidobenzine :



L'expérience a confirmé cette prévision.

L'acide triamidobenzoïque et ses sels, étant soumis à la distillation avec du verre pilé, il distille un liquide rouge épais, se concrétant en une masse cristalline radiée, qui se déshydrate complètement à 100°. Le rendement est de 70 à 75 p. 100 de la quantité théorique.

La triamidobenzine $\text{C}^6\text{H}^3(\text{AzH}^2)^3$ fond dans des tubes capillaires à 103-104° et distille vers 300° sans se décomposer ; elle se volatilise déjà notablement à 100°. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. La solution aqueuse concentrée est alcaline ; elle donne, avec le chlorure ferrique, une coloration violette, puis un précipité brun. Les hypochlorites y produisent des précipités rouge-brun. Elle réduit le nitrate d'argent ammoniacal. Une solution concentrée de soude sépare la base de sa solution en gouttelettes, qui se transforment bientôt en tables rhombiques et hexagonales. L'acide sulfurique concentré, additionné d'une goutte d'acide azotique, la

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 22. — 1872, n° 1.

dissout avec une coloration bleue qui disparaît par l'addition d'eau. L'acide triamidobenzoïque produit la même réaction.

Le chlorhydrate de triamidobenzine $C^6H^3(AzH^2)^3 \cdot 2HCl$ forme des aiguilles d'un gris d'argent, qui sont précipitées de leur solution aqueuse par l'acide chlorhydrique concentré.

Le sulfate $C^6H^3(AzH^2)^3 \cdot H^2SO^4 + 2H^2O$ se sépare, par l'addition d'alcool à sa solution aqueuse, en grandes lames presque incolores.

La théorie prévoit trois triamidobenzines isomériques. La dinitriline donne par réduction de la phénylène-diamine et de l'ammoniaque (W. Hofmann), et non de la diamidaniline (triamidobenzine). La picramide (trinitraniline) devrait, si elle se comporte de même, donner la triamidobenzine; l'auteur n'a pas encore terminé l'étude de cette réaction. Un troisième mode de formation de la triamidobenzine serait la réduction de la trinitrobenzine, dérivée de la picramide, par la réaction de Griess.

L'auteur décrit, en outre, quelques sels de l'acide triamidobenzoïque. Le sel de calcium est anhydre. Le sel de zinc renferme :



Les sels alcalins n'ont pu être obtenus cristallisés.

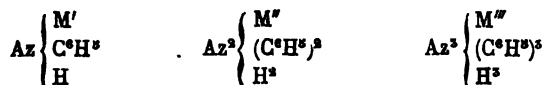
Le sulfate d'acide triamidobenzoïque $C^6H^3(AzH^2)^3CO^2H \cdot H^2SO^4 + H^2O$ s'obtient en faisant cristalliser la solution de l'acide amidé dans l'acide sulfurique étendu. L'azotate a pour composition :



Le chlorhydrate, séché à 100°, renferme encore $1/2H^2O$; la combinaison avec le chlorure stanneux renferme de même $3 1/2H^2O$.

Combinaisons de l'aniline et de la toluidine avec les iodures métalliques, par M. Herm. VOHL (1).

D'après les recherches de M. H. Schiff(2), il existe des dérivés métalliques de l'aniline, ayant pour formules générales :



L'auteur ne croit pas que ces combinaisons aient la constitution indiquée, car on ne les connaît ni à l'état de liberté ni à l'état de

(1) *Archiv der Pharmacie*, t. CXCVIII, p. 201.

(2) *Bépertoire de chimie pure*, t. v, p. 65. — 1863.

sels oxygénés, mais seulement unies aux halogénures. Ces combinaisons halogénées sont simplement des chlorures métalliques combinés à de l'aniline ou à de la toluidine, analogues aux combinaisons décrites autrefois par l'auteur :



Il a maintenant obtenu les mêmes combinaisons avec les iodures de zinc, de cadmium et de mercure.

La combinaison $(C^6H^7Az)^2.ZnI^2$ s'obtient en aiguilles incolores et brillantes, par le refroidissement d'un mélange de solutions alcooliques bouillantes d'aniline et d'iodure de zinc. Elle est soluble dans l'alcool bouillant, décomposable par l'eau.

La combinaison $(C^6H^7Az)^2.CdI^2$ s'obtient de même en longues aiguilles.

Une solution alcoolique bouillante d'aniline dissout en abondance l'iodure mercurique. Par le refroidissement de la liqueur filtrée, la combinaison $(C^6H^7Az)^2.HgI^2$ se dépose en tables d'un jaune de soufre ou en prismes. Ce sel est insoluble dans l'eau, soluble dans l'aniline alcoolique. Il perd de l'aniline à l'air et se colore en rouge brique. Chauffé doucement, il fond et se concrète par le refroidissement en une masse radiée parsemée de végétations rouges.

La combinaison de toluidine et d'iodure de zinc $(C^7H^8Az)^2.ZnI^2$ est en fines aiguilles groupées concentriquement comme la wavellite; elle est très-stable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

Ces combinaisons s'unissent à l'acide iodhydrique.

**Sur les portions du goudron de houille bouillant
de 161° à 169°, par M. P. JANNASCH (1).**

L'huile peu volatile du goudron de houille, débarrassée d'acide phénique, a donné à l'auteur, après un grand nombre de rectifications sur du sodium, deux portions passant d'une manière constante : la première entre 161 et 165°, et la seconde de 165 à 169°. Dans le but de préparer du pseudocumène bromé, l'auteur a traité ces liquides par le brome à froid ; au bout de quelque temps, le liquide déposait des cristaux sous forme de tables, en assez grande quantité. Ce corps se dissout facilement dans l'éther, qui l'abandonne en beaux cristaux monocliniques très-réfringents ; ils fondent vers 86 ou 87°, mais se décomposent avec dégagement

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 453.

d'acide bromhydrique, lorsqu'on essaye de les distiller. L'alcool bouillant les dissout en les décomposant; la solution laisse par l'évaporation un résidu liquide. Ce corps, qui renferme $C^8H^6Br^2O$, s'altère déjà à l'air. L'acide nitrique, même étendu, le transforme en acide picrique. Traité par l'amalgame de sodium, il perd du brome et se change en un dérivé monobromé cristallisé, fusible vers 38 à 39° , bouillant entre 212 et 216° . Il est très-soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme. Ces beaux cristaux noirissant à la longue.

**Sur le pseudocumène bibromé, par MM. P. JANNASCH
et H. SUSSENGUTH (1).**

Les auteurs ont observé, en fractionnant du pseudocumène bromé, que les dernières portions qui distillent se solidifient. Par plusieurs distillations fractionnées de ces portions, on arrive facilement à isoler un corps bouillant de 276 à 279° et se solidifiant à froid. Purifié par compression et par cristallisation dans l'alcool, cette substance est en longues aiguilles minces, fusibles vers 63 ou 64° et bouillant de 277 à 278° . Elle est peu soluble dans l'alcool froid, mais l'éther, la benzine et le chloroforme la dissolvent aisément. Elle renferme $C^8H^{10}Br^2$ et est isomérique avec le mésitylène bibromé de M. Fittig.

Sur le carbazol, par MM. C. GRABBE et C. GLASER (2).

Les auteurs ont obtenu, dans la purification de l'anthracène brut, un corps qu'ils avaient d'abord pris pour un hydrocarbure; il est moins fusible que l'anthracène; il se combine avec l'acide picrique, formant de beaux cristaux rouges qu'on obtient par cristallisation dans les portions élevées du goudron de houille. Séparé de la combinaison picrique par l'ammoniaque, il fond à 238° , bout à 338° , et est insoluble dans les acides et dans les alcalis. Il renferme de l'azote, et sa composition est exprimée par la formule $C^{13}H^9Az$, qui correspond aussi à la densité de vapeur $5,96$ à $6,01$ (théorie $= 5,85$). Les auteurs le nomment *carbazol*. Il est isomérique avec l'acridine. Il se sublime en lamelles ou en tables blanches insolubles dans l'eau, solubles dans l'éther, l'alcool, la benzine. Il distille sans altération sur la poudre de zinc et sur la chaux sodée. L'acide sulfu-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 454.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. V, p. 12. — 1872, n° 1.

rique fumant le dissout avec une couleur brune, qui devient rougeâtre par la chaleur. L'eau le reprécipite de cette solution. Avec l'acide sulfurique ordinaire à 100°, il donne un acide disulfureux. L'acide nitrique, suivant la concentration et la température, le transforme en dérivé mono- ou binitré. L'acide nitreux agit de même sur la solution alcoolique du carbazol.

L'acide chlorhydrique concentré le bleuit légèrement, à 250°, sans l'altérer. A 200°, la potasse est sans action. L'amalgame de sodium, l'acide iodhydrique au-dessous de 200°, ne le modifient pas; au-dessus de cette température, il se forme des produits goudronneux. Mais si l'on fait agir l'acide iodhydrique concentré, à 200-230°, en présence du phosphore sur le carbazol, celui-ci fixe 6 at. d'hydrogène et se transforme en une base que les auteurs nomment *carbazoline*.

Le chlore et le brome donnent des produits de substitution qui seront décrits plus tard.

Le *picrate* de carbazol $C^{12}H^9Az.C^6H^7(AzO^2)^3.OH$ forme de belles aiguilles rouges, peu solubles dans la benzine froide, plus solubles dans la benzine bouillante et dans l'éther. Il se sublime presque sans décomposition.

La *carbazoline* $C^{12}H^{16}Az$, produite par l'action de IH en présence du phosphore, se sépare, par l'addition de l'ammoniaque ou de la soude à la solution iodhydrique étendue d'eau et filtrée, en aiguilles blanches cristallisables dans l'alcool, fusibles à 96° et distillant à 286° (corrigé).

La carbazoline est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, sublimable en aiguilles et distillables avec la vapeur d'eau. Elle forme des sels très-solubles. Le *chlorhydrate*, le seul sel solide qu'aient obtenu les auteurs, se forme lorsqu'on fait passer un courant de HCl sec dans une solution de carbazoline dans l'éther anhydre. Ce sel, qui se sépare d'abord à l'état oléagineux, mais qui ne tarde pas à cristalliser, se dissout dans de très-petites quantités d'eau ou d'alcool. Il renferme $C^{12}H^{16}Az.HCl$.

La carbazoline, dissoute dans les acides, s'oxyde très-facilement; les solutions de chlorure platinique, de chlorure ferrique, de bichromate et de permanganate de potassium, y produisent déjà à froid des précipités amorphes bruns. L'acide nitrique la colore d'abord en rouge, puis la résinifie.

La potasse en fusion ne l'altère pas, pas plus que la distillation sur la chaux sodée chauffée au rouge.

Sur la densité de vapeur de quelques combinaisons organiques, à point d'ébullition élevé, par M. C. GRAEBE (1).

L'auteur a fait usage de l'appareil de MM. Deville et Troost, et a opéré dans la vapeur de soufre bouillant. Nous nous contenterons d'indiquer les résultats auxquels est arrivé l'auteur :

		Densité observée.	Densité théorique.
Anthraquinone.....	$C^{14}H^8O^3$	7,33	7,20
Pyrène.....	$C^{16}H^{10}$	7,2	7,0
Acénaphène.....	$C^{18}H^{10}$	5,35	5,33
Anhydride phtalique..	$C^8H^4(CO)^2O$	5,32	5,12
Acridine.....	$C^{13}H^9Az$	6,10	5,85

On n'avait pas encore déterminé la densité de vapeur d'un anhydride analogue à l'anhydride phtalique. Ce dernier bout à 277° ; ce point d'ébullition n'était pas encore connu.

La densité de vapeur de l'acridine est également importante, car elle démontre que sa formule est $C^{13}H^9Az$, et non le double, comme avaient été portés à le croire MM. Graebe et Caro. Il faut également dédoubler les formules de ses dérivés, sauf celle de l'hydracridine. Le carbazol possède la même composition et la même densité de vapeur que l'acridine; ces deux corps retirés du goudron de houille sont donc isomériques.

La densité de vapeur du chrysène n'a pu être déterminée; ce corps n'est pas assez stable, et son point d'ébullition est trop rapproché de celui du soufre.

Action du perchlorure de phosphore sur la nitronaphtaline, par MM. L. de KONINCK et P. MARQUART (2).

Le perchlorure de phosphore agit sur la nitronaphtaline en donnant de la chloronaphtaline $C^{10}H^7Cl$, évidemment d'après l'équation :



en effet, il se produit de l'oxychlorure $POCl^3$ et un gaz donnant des vapeurs rouges à l'air. La réaction est très-vive si l'on ne prend pas la précaution de chauffer très-lentement.

La chloronaphtaline obtenue bout à $251-252^\circ$; sa densité à 15 est égale à 1,2025.

Le perchlorure de phosphore est sans action sur la modification rhombique de la dinitronaphtaline.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 15. — 1872, n° 1.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 11. — 1872, n° 1.

La nitrobenzine ne donne pas de chlorobenzine dans ces circonstances. La nitronaphtaline et la nitrobenzine présentent une différence analogue lorsqu'on les traite par l'acide bromhydrique; la dernière donne de la bromaniline, tandis que la nitronaphtaline échange son AzO^2 contre du brome.

Le pentasulfure de phosphore, sans action sur la nitrobenzine, attaque énergiquement la nitronaphtaline.

La nitronaphtaline bout à 304° .

CHIMIE APPLIQUÉE.

Fabrication de l'outremer, par M. C. FURSTENAU (1).

Les fabricants d'outremer ont cherché longtemps à faire l'outremer bleu en une seule calcination.

L'observation première qu'a faite l'auteur, c'est qu'en calcinant de l'outremer vert, contenant de l'alun, avec une solution légère de résine dans le sulfure de carbone, on obtient de l'outremer bleu.

La mixtion varie suivant le four employé et la nature du charbon, dans les proportions suivantes :

De 100 à 110	de kaolin
90 à 95	— soude
110 à 120	— soufre
10 à 15	— résine
10	— charbon.

On pulvérise d'abord *finement* le kaolin et la soude à part : cette opération est très-importante ; ensuite on ajoute le soufre et la résine pulvérisés de même, puis on fait passer deux fois le mélange à la meule. On introduit alors la masse dans des pots de dimensions convenables. Ces pots sont bouchés et enduits avec soin d'un lut siliceux, puis séchés lentement et introduits dans un four dont l'auteur donne la description. On place les creusets renversés, le couvercle en bas. On chauffe d'abord lentement, de façon à atteindre le rouge sombre en cinq ou six heures, température à laquelle on maintient le four de treize à vingt heures, suivant les dimensions du four et les proportions du mélange. Après un refroidissement

lent on ouvre le four. La masse doit présenter dans les pots une belle coloration bleu rougeâtre. On la soumet alors aux lavages ordinaires. On voit qu'ainsi, en une seule calcination, on a l'outremer bleu, sans avoir à faire l'outremer vert, et à recalciner celui-ci comme dans l'ancien procédé.

Extraction du sucre des mélasses par la baryte,
par M. Georges LUNGE (1).

Depuis longtemps on sait que pour extraire le sucre des mélasses on peut avec avantage employer la baryte caustique; on obtient ainsi une combinaison de sucre et de baryte insoluble, qu'on décompose par l'acide carbonique pour remettre le sucre en liberté. L'auteur donne au sujet de cette fabrication les détails suivants :

La baryte mise en réaction est préparée suivant la méthode que M. G. Lunge a indiquée dans une note précédente (2). La baryte employée pour traiter les mélasses n'a pas besoin d'être desséchée. La solution bouillante et concentrée de baryte, sortant des chaudières, est mise dans de petits paquets, et on y ajoute une quantité déterminée de mélasse. Les proportions du mélange sont indiquées par l'expérience; comme les paquets sont tous égaux, on acquiert rapidement l'habitude d'un mélange convenable.

Après la mixtion, la masse est jaune et couverte d'écume; quelques minutes après, le tout devient semi-solide et forme un magma *vert foncé*.

On vide, après solidification, les paquets dans des réservoirs en fer-blanc, munis d'un double fond percé de trous et recouvert d'une toile de lin. Là, la masse pâteuse s'égoutte : c'est de la mélasse complètement débarrassée de sucre cristallisable qui s'écoule; cette mélasse est soumise à la fermentation suivant les méthodes ordinaires. On lave après cet égouttage le sucrate de baryte avec de l'eau, jusqu'à ce que l'eau de lavage sorte incolore; tous les sels étrangers sont ainsi séparés du sucrate de baryte. Les eaux de lavage contiennent une grande quantité de la baryte *en excès* et du sulfure de baryum provenant du sulfate de baryte. On précipite ces sels par les eaux de lévigation, contenant de l'acide sulfurique et du sulfate de potasse. Ces eaux, après ce traitement, sont travaillées pour en extraire la potasse.

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCLX, p. 164. — 1871.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XVI, p. 357.

Le sucrate de baryte, bien lavé, est mis à l'état de bouillie dans des réservoirs en tôle où passe l'acide carbonique provenant de la fermentation des mélasses. Le gaz carbonique arrive sous une certaine pression, de façon à agiter la masse. A la fin de l'opération, on ajoute de nouveau de l'eau, pour avoir une décomposition complète par l'acide carbonique. L'acide carbonique se combine à la baryte libre, à celle combinée au sucre, et décompose une partie du sulfure de baryum, de sorte qu'il y a dégagement d'hydrogène sulfuré.

Le carbonate de baryte formé se dépose dans des cuiviers à décantations successives, et se sépare ainsi de l'eau tenant le sucre en dissolution; ce carbonate est fortement pressé, pour enlever le reste de la solution sucrée, puis relavé et repressé. Le carbonate de baryte ainsi obtenu est régénéré à l'état de baryte caustique.

La solution sucrée, bien que débarrassée de la baryte caustique par l'acide carbonique, contient encore du sulfure de baryum. Pour éliminer ce sel sans introduire de nouvelles impuretés, on opère comme il suit :

On ajoute à la solution du sulfate de zinc en très-léger excès ; il se forme du sulfure de zinc et du sulfate de baryte, qui se précipitent tous deux. L'excès de sel de zinc est précipité par du sulfate d'alumine, sous la forme d'un sel double insoluble. Le sirop ainsi purifié est soumis à l'évaporation et aux traitements ordinaires pour en isoler le sucre.

Désinfection des eaux d'égout (1).

On a appliqué pendant plusieurs années, à Leicester, la chaux en suspension dans l'eau (lait de chaux) à la désinfection des eaux d'égout. Le volume d'eau fourni est de 32 000 mètres cubes par jour environ. Les eaux sales étaient élevées par des pompes dans un grand bassin, et elles étaient mélangées au passage avec une quantité déterminée de lait de chaux : le mélange était produit au moyen d'agitateurs puissants. L'eau troublée déposait rapidement, dans ce bassin, un précipité floconneux et vaseux de carbonate de chaux, qui entraînait mécaniquement toutes les matières en suspension. Le liquide surnageant était écoulé à la rivière. Une série d'opérations analogues superposaient à ce dépôt une série de couches nouvelles ; et lorsque, après plusieurs précipitations de même sorte, le dépôt était assez volumineux, il était extrait et

(1) *Mecanic's Magazine*.

égoutté à l'aide de vis d'Archimède le prenant au fond du bassin, et il était réparti sur de larges bassins de dessiccation, au moyen de machines spéciales. Il pouvait alors être transporté par eau ou par chemin de fer.

Ce procédé présentait quelques inconvénients : l'excès de chaux nécessaire à la précipitation causait un dégagement d'ammoniaque ; mais le principal défaut consistait dans les décompositions secondaires qui prenaient naissance dans le bassin de précipitation, au sein même des couches qui avaient été précipitées les premières. Il se produisait un dégagement de bulles de gaz qui s'élevaient à travers le liquide, et qui gênaient la formation des dépôts subséquents, et par le fait la clarification ; les eaux envoyées à la rivière étaient donc souvent encore chargées de produits en suspension.

Ce procédé a été abandonné, et il a été remplacé par le procédé de clarification proposé par MM. Forbes et A. P. Price, dont nous avons déjà donné un extrait de la patente. L'agent employé pour la précipitation est le phosphate d'alumine, dont on trouve des quantités considérables dans les mers occidentales et principalement dans l'île d'Alto-Velo, où l'on peut en extraire 10 millions de tonnes. Ce phosphate renferme 39 p. 0/0 d'acide phosphorique et 27 p. 0/0 d'alumine. Pour le rendre propre à l'usage désiré, il est pulvérisé, et ensuite traité par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, dans la proportion de 7 d'acide pour 10 de phosphate naturel. Il constitue une pâte ferme ayant les propriétés d'un antiseptique puissant. Dans l'application, on mélange cette pâte avec les eaux d'égout ; elle produit un précipité abondant qui laisse l'eau dans un état de limpidité très-satisfaisant. En la mélangeant avec un lait de chaux, on obtient un résultat encore plus net : la chaux décompose les phosphates alcalins et laisse l'eau surnageante exempte de toute odeur et de goût désagréables. L'eau peut servir directement aux usages domestiques, les poissons y peuvent vivre, et elle ne se putréfie même, par les chaleurs de l'été, qu'avec beaucoup de difficulté.

Ce procédé a été essayé en aval de Londres, en employant une tonne de phosphate d'alumine pour 15 000 mètres cubes d'eau ; le précipité contenait 62,26 p. 0/0 de phosphates, 20,11 de matières organiques, renfermant une quantité d'azote correspondant à 0,69 p. 0/0 d'ammoniaque.

Sur les relations qui existent entre le poids spécifique et la richesse en matière colorante de l'indigo, par M. G. LEUCMS (1).

On a déterminé la quantité de matière colorante de l'indigo par la méthode volumétrique décrite par l'auteur dans le *Journal für praktische Chemie*, t. cv, p. 107. On mesure, au moyen d'une solution de chromate de potasse, la quantité d'oxydure de fer provenant d'une solution acide d'oxyde de fer, et réduite par une quantité pesée ou mesurée d'indigo blanc dissous à la faveur de la chaux.

Le poids spécifique des morceaux de petites dimensions a été déterminé par le pycnomètre; dans le cas où l'on disposait de gros morceaux, on a fait usage de l'aréomètre à poids constant de *Bardeleben*. L'auteur a effectué un certain nombre de déterminations par cette méthode. Dans un premier tableau, il y a trente déterminations; la teneur en matière colorante est en regard de la densité de chaque échantillon. On voit que les espèces d'indigo renfermant peu de matière colorante ont une densité élevée et que celles qui sont riches en matière colorante ont, au contraire, une faible densité. Il ressort du second tableau que si, pour la même teneur centésimale en matière colorante des différentes espèces d'indigo, on prend la densité moyenne, on obtient des nombres qui font voir que le poids spécifique augmente d'une manière incontestable à mesure que la teneur en matière colorante diminue. Si l'on tient compte accessoirement d'autres caractères, la densité fournit des données d'une certaine valeur sur la richesse en matière colorante; mais les poids spécifiques ne sont proportionnels à la teneur en matière colorante que lorsqu'on compare la moyenne d'un certain nombre de différentes sortes d'indigo de même valeur. Pour des échantillons isolés, la densité peut même n'avoir aucun rapport avec la teneur en matière colorante.

Sur l'emploi de l'acide molybdique comme matière colorante, par M. GROTHE (2).

Le *Journal de Dingler*, dans son numéro de juillet 1871, donne un *procédé* d'obtention d'une matière bleue pour soie, par l'action de l'acide sulfurique sur l'acide molybdique. Nous devons faire remarquer que, déjà en 1857, M. F. Keller avait annoncé

(1) *Journal für praktische Chemie*. Nouvelle série, t. iv, p. 349. — 1871.

(2) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. ccii, p. 192. — Octobre 1871.

qu'on obtenait des matières tinctoriales à l'aide de composés molybdiques. M. Keller traitait de l'acide molybdique par une solution de soude et en imprégnait les tissus. Ces tissus, passés en bain acide, se recouvrent d'un dépôt jaune. Ainsi préparés et traités par un bain de chlorure d'étain, ils se colorent instantanément en bleu; dans les bains épuisés, la coloration est verte.

M. Kurrer, après avoir essayé la méthode précédente, s'est arrêté au mode suivant : il imprègne les fibres de molybdate d'ammoniaque, les sèche et les reprend par un bain d'acide chlorhydrique, puis par une solution de chlorure d'étain. On lave alors les étoffes et on les sèche. Ce procédé n'a pas donné un résultat satisfaisant. A la suite des nouvelles recherches de M. Schœnn, M. Springmühl, à Breslau, a fait une série d'essais sans atteindre un résultat pratique. Néanmoins, il ne faut pas laisser tomber cette idée qui, par la suite, pourra rendre des services en teinture.

Bleu d'aniline pour impression,
par M. BLUMER-ZWEIFEL (1).

M. Blumer-Zweifel a pris un brevet pour un bleu d'aniline pour impression qui ne le cède, dit-il, à l'indigo ni pour l'éclat, ni pour la solidité.

A de la colle d'amidon faite avec

100 gr. d'amidon,
1 litre d'eau,

on ajoute à chaud

40 gram. de chlorate de potasse,
3 à 4 — sulfate de fer,
10 — chlorhydrate d'ammoniaque ;

à cette pâte refroidie, on ajoute encore

60 gram. de chlorhydrate d'aniline.

On imprime après dissolution de ce sel.

On change la nuance obtenue en variant les proportions de sel d'aniline.

La pièce imprimée est oxydée, puis lavée dans une eau alcaline chaude qui fait apparaître la couleur bleue.

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCII, p. 193. — Octobre 1871.

**Emploi de l'alizarine artificielle pour le rouge turc,
par M. H. GROTHE (1).**

L'alizarine artificielle tend de plus en plus à remplacer les couleurs de la garance, et l'auteur a étendu cette substitution à la teinture en *rouge turc*. Cette teinture avait jusqu'à présent toujours été effectuée avec la garancine, qui, à part la purpurine et d'autres matières colorantes jaunes et brunes, ne renferme que 2 à 3 p. 0/0 d'alizarine. Or, la teinture en rouge turc ne renferme pas trace de purpurine, mais seulement de l'alizarine, unie à de l'alumine et aux acides gras. Toutes les matières colorantes qui l'accompagnent sont donc plutôt nuisibles qu'utiles par suite des opérations nécessaires pour leur départ, opérations qui sont longues et qui entraînent toujours la perte d'une certaine quantité d'alizarine.

Ces inconvénients disparaissent lorsqu'on emploie de l'alizarine artificielle, que le commerce fournit à l'état de pureté presque complète. Elle fournit immédiatement à la teinture sur tissu huilé une couleur d'un rouge pur qui, après un léger avivage au savon, possède un éclat bien supérieur à celui que fournit l'ancien procédé à la garancine. Les avantages que présente l'alizarine artificielle pour cette teinture sont évidents; l'économie de main-d'œuvre, de savon, de chlorure de chaux, etc., peut être évaluée à 20 ou 25 p. 0/0, en supposant, ce qui n'est pas encore le cas, que le prix de l'alizarine artificielle fût le même que celui de la matière colorante proprement dite contenue dans la garancine.

Le remplacement de la garance par l'alizarine artificielle rencontre le plus grand obstacle dans l'immense consommation qui s'en fait. M. Roscoe évalue la production annuelle de la garance à 950 000 quintaux, correspondant à 475 000 kilog. d'alizarine. C'est donc cette quantité de matière colorante que devrait fournir l'an-thracène pour pouvoir remplacer entièrement la garance. L'auteur pense que ce résultat pourra être atteint.

Jaunes de chrome sur toiles et cotons (2).

On mordance les étoffes au moyen de la cuve dite au plombate. Elle se compose de :

Eau.....	1000 litres
Chaux vive.....	2 kil.
Sulfate ou acétate de plomb....	1 kil.

(1) *Muster Zeitung*, t. XXI, p. 3. — *Chemisches Centralblatt* [3], t. III, p. 57.

(2) *Moniteur de la teinture*, n° 2. — 20 janvier 1872.

Il faut avoir soin d'éteindre au préalable la chaux, de la délayer dans l'eau et d'ajouter ensuite le sel de plomb : au bout de deux heures on peut s'en servir ; il est inutile de la tirer au clair, il suffit de prendre garde que les fils ou les étoffes ne touchent pas le fond.

Les étoffes ou fils sont entassées dans cette cuve, pendant deux heures pour les jaunes clairs, et douze heures pour les jaune-orange, puis rincées.

La cuve est alors remontée avec la moitié des doses indiquée, pour une nouvelle opération.

Pour le jaune paille, on passe les étoffes légèrement mordancées dans un bain composé de :

Eau.....	500 litres
Bichromate de potasse.....	5 kil.
Acide sulfurique.....	1 kil.

Le jaune se développe en quelques minutes, on lève et on rince.

Pour le jaune d'or, on teint les étoffes mordancées pendant 2 ou 3 heures dans un bain sans acide composé de 25 kil. de bichromate de potasse, dissous dans 500 litres d'eau. On rince et on sèche.

Pour le jaune orange, les étoffes fortement mordancées sont rincées, puis teintées dans un bain de chrome sans acide et semblable au précédent. On les rince dans une eau de chaux bouillante. Cette opération fait virer le jaune d'or à l'orange. On rince et on sèche.

Bleu foncé pour toiles et cotons (1).

On obtient une teinte à peu près semblable à celle de l'indigo, moins la solidité, au moyen du campêche ; cette teinture est très-économique et peut être appliquée aux tissus bon marché.

On commence par préparer un bain d'engallage contenant 12 kil. 500 de sumac Redon, dans lequel on engalle 50 kil. de tissus environ, on exprime, puis on fait tremper à froid pendant cinq à six heures dans un bain de mordant composé de :

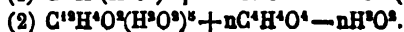
Alun.....	6 kil.
Sulfate de fer (couperose).....	1 gr.
Sulfate de cuivre.....	500 gr.

Les tissus se colorent en gris, on les exprime, on les abandonne jusqu'au lendemain, on les rince et on teint avec 10 kil. de campêche.

MM. FRIEDEL et SILVA n'ont obtenu, par l'action de l'argent métallique sur le chloroiodure d'éthylène, à 160°, que du chlorure d'éthylène et de l'éthylène, tandis qu'ils espéraient obtenir le chlorure de butylène normal d'après l'équation :



M. BOUGHARDAT décrit plusieurs éthers appartenant à deux séries de composés neutres et obtenus par l'action de l'acide acétique anhydre ou du chlorure d'acétyle sur la dulcite. Ces deux séries ont pour formule générale :



Les éthers de la première série sont les éthers neutres de la dulcite ; ceux de la seconde série sont les éthers de la dulcitane.

Les éthers de la dulcite, saponifiés par les alcalis étendus, à 100°, donnent de la dulcite mélangée de 1/10 tout au plus de dulcitane. Ceux de la dulcitane, au contraire, fournissent dans les mêmes conditions de la dulcitane, avec des traces seulement de dulcite.

M. JUNGFLSICH entretient la Société de la préparation de l'acide glycérique par l'oxydation de la glycérine. M. Heintz a mentionné, parmi les produits secondaires de cette préparation, les acides glycolique, glyoxylique, formique et tartrique. La production d'acide formique est évidemment due à l'action de la glycérine en excès sur l'acide oxalique formé, et n'est pas le résultat direct de l'oxydation. Quant à l'acide tartrique, M. Jungfleisch n'a jamais pu constater sa présence parmi les produits formés. Pour isoler l'acide glycérique, il ne fait pas évaporer le produit de la réaction ; mais, après l'avoir étendu d'eau et neutralisé par un léger excès d'acide acétique, il précipite la solution par l'acétate de plomb, puis par le sous-acétate. Le premier précipité devrait renfermer du tartrate de plomb ; le second est formé de glycolate et de glycérate de plomb, et cède ce dernier sel à l'eau bouillante.

M. LAMY fait connaître les détails de la fabrication du chlore par le procédé de Deacon, action simultanée de l'air et de l'acide chlorhydrique sur le sulfate de cuivre. Il décrit les appareils employés et mentionne les difficultés inhérentes au procédé.

(1) C=6; O=8; H=1.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Falsification de l'essence d'amandes amères par la nitrobenzine, par M. EDMÉ BOURGOIN.

Différents moyens ont été indiqués pour reconnaître cette falsification, mais aucun d'eux n'est véritablement satisfaisant.

La densité de la nitrobenzine étant supérieure à celle de l'essence d'amandes amères, on a recommandé de déterminer la densité du liquide soupçonné. Vogel a même proposé de fonder sur ce caractère un moyen de dosage. Mais on conçoit que le mélange puisse être additionné d'alcool ou de tout autre liquide approprié, de manière à ramener la densité à son point de départ.

Dragendorff conseille d'additionner de quelques gouttes d'alcool une très-petite quantité d'essence et d'y ajouter un globule de sodium : la coloration devient d'autant plus foncée que la proportion de substance retirée est plus considérable.

Un procédé qui vient naturellement à l'esprit est celui qui consiste à distiller le mélange en présence de la limaille de fer et de l'acide acétique, à saturer le produit distillé avec une trace de chaux, suivant la méthode de M. Berthelot, et à chercher à développer une coloration bleue violette au moyen d'une solution étendue d'hypochlorite de chaux. Ce procédé est d'une exquise sensibilité quand on opère sur la nitrobenzine pure, puisqu'une seule goutte peut être caractérisée par ce moyen. Mais j'ai reconnu que la présence de l'essence d'amandes amères contrarie singulièrement cette réaction; on n'obtient souvent qu'un résultat négatif avec des mélanges qui renferment jusqu'à 40 p. 0/0 de nitrobenzine.

Voici un mode d'essai fort simple que je propose pour déceler cette falsification :

On traite une petite quantité d'essence, un gramme par exemple, dans un tube à essai, par la moitié environ de son poids de potasse caustique; on agite pour favoriser l'action de l'alcali. L'essence est-elle pure, elle prend seulement une coloration jaunâtre; contient-elle de l'essence de mirbane, la couleur jaune fait rapidement place à une teinte jaune rougeâtre qui disparaît en moins d'une minute, pour donner lieu à une coloration verte. Si on ajoute alors une petite quantité d'eau, le mélange se sépare nettement en

deux parties : une couche inférieure jaune et une couche supérieure verte qui devient rouge du jour au lendemain.

L'alcool n'entrave pas ces réactions : il semble, au contraire, les favoriser, car le mélange s'échauffe et la couleur verte se développe rapidement.

L'eau, dans les électrolyses, n'est pas décomposée par le courant électrique, par M. EDMÉ BOURGOIN.

Des ouvrages récents ont adopté le résultat de mes recherches sur les décompositions électrolytiques ; cependant, comme les mémoires qui traitent ce sujet sont disséminés dans divers recueils et ont été publiés à des époques très-différentes, on comprend qu'il soit assez difficile de les analyser exactement ; de plus, il s'agit ici de faire disparaître de la science certaines doctrines fausses admises depuis longtemps comme des vérités incontestables. C'est ainsi que, jusque dans ces dernières années, on a admis que l'eau est décomposée par le courant, l'acide ajouté rendant seulement le liquide conducteur. Cette manière simple d'exprimer le phénomène électrolytique est complètement erronée ; l'eau, dans les électrolyses, n'est pas décomposée par le courant électrique.

Voici comment on peut démontrer cette proposition, en laissant de côté toute discussion théorique, pour s'appuyer exclusivement sur des faits expérimentaux.

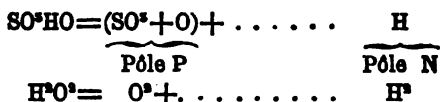
Soit un vase divisé exactement en deux parties égales par une cloison imperméable et percée d'une ouverture suffisante pour laisser passer le courant, mais assez petite pour empêcher rigoureusement le mélange des liquides contenus dans chaque compartiment. L'appareil est d'ailleurs tellement disposé que l'on peut recueillir à volonté les gaz qui se dégagent à l'un ou à l'autre pôle. L'eau étant d'abord acidulée avec de l'acide sulfurique, on recueille l'hydrogène, par exemple ; soit P son poids. Lorsque l'expérience est terminée, on sépare les deux compartiments, et on soumet séparément à l'analyse les liquides qu'ils contiennent.

On observe alors, et c'est là le point capital de l'expérience, que l'acide contenu dans le compartiment positif a augmenté d'une certaine quantité α , tandis que celui du compartiment négatif a diminué précisément de la même valeur : la quantité d'acide sulfurique électrolysé est donc égale à 2α ; or, cette quantité répond à une proportion d'hydrogène égale à $\frac{P}{3}$. On en conclut immédia-

tement que ce qui s'est électrolysé n'est pas SO^2HO , mais bien $(\text{SO}^2\text{HO} + \text{H}^2\text{O})$.

On ne peut faire que deux hypothèses pour expliquer ce résultat :

1° L'eau et l'acide sont décomposés successivement par le courant :



2° Le courant décompose un corps, qui répond à la formule SO^23HO :



Les faits qui vont suivre démontrent que cette deuxième interprétation est la seule vraie.

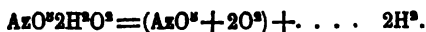
J'ai d'abord opéré, à l'aide de courants d'une intensité variable, sur des liquides à divers degrés de concentration compris entre :



le rapport précédent s'est toujours rigoureusement vérifié ; or, il est probable qu'il en serait autrement si l'eau et l'acide s'électrolysaient chacun d'une manière indépendante. Mais j'admets volontiers que ce fait ne constitue pas une raison suffisante pour renverser les idées généralement reçues.

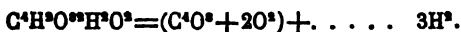
Observons cependant que le composé SO^23HO n'est pas tout à fait hypothétique, puisqu'il a déjà été déduit du phénomène de contraction maximum que l'on observe quand on ajoute une molécule d'eau (H^2O^2) à un équivalent d'acide sulfurique (SO^2HO).

Si l'on remplace l'acide sulfurique par de l'acide azotique, l'expérience démontre que le courant porte exclusivement son action sur le groupement $\text{AzO}^22\text{H}^2\text{O}^2$:



On est généralement d'accord pour admettre l'existence de ce composé, bien qu'il ne cristallise pas.

En multipliant mes expériences, j'ai été assez heureux pour découvrir un corps cristallisé s'électrolysant seul, quand il est en dissolution dans l'eau ; ce corps est l'acide oxalique $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^2.2\text{H}^2\text{O}^2$:



Comme il ne se dégage que de l'acide carbonique au pôle positif,

on en conclut que l'oxygène détruit une quantité correspondante d'acide, d'après l'équation suivante :

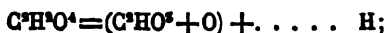


Il en résulte, si cette interprétation est vraie, que la perte d'acide au pôle positif doit être plus considérable qu'au pôle négatif. L'expérience vérifie cette conséquence et fait voir que ces pertes sont exactement entre elles comme 3:1, ce qui est rigoureusement en rapport avec les équations précédentes :

$$\text{Acide détruit.} \dots \left\{ \begin{array}{l} 1^\circ \text{ au pôle N par le courant.} \dots 1 \text{ molécule.} \\ 2^\circ \text{ au pôle P } \left\{ \begin{array}{l} \text{par le courant.} \dots 1 \text{ —} \\ \text{par l'oxygène.} \dots 2 \text{ —} \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Voici un autre fait non moins concluant. Lorsque l'on acidule de l'eau avec de l'acide formique, il ne se dégage que de l'acide carbonique pur au pôle positif pendant toute la durée de l'expérience. On ne peut faire que trois hypothèses pour expliquer ce résultat :

1° Le courant réagit seulement sur l'acide :



au pôle positif :



2° L'eau est seule décomposée :



3° L'eau et l'acide sont décomposés simultanément :



Soit α la quantité d'acide décomposée par le courant :

Dans le premier cas, la perte est nulle au pôle positif, et elle est égale à $\frac{\alpha}{2}$ dans le compartiment négatif.

Dans le second, elle est au contraire nulle dans le compartiment négatif, égale à α au pôle positif.

Enfin, dans le troisième, elle est égale à $\frac{\alpha}{2}$ dans chaque compartiment.

L'expérience démontre que la perte est nulle au pôle positif. L'eau n'a donc pas été décomposée par le courant.

J'ajoute enfin que si l'on remplace les acides par des alcalis ou par des sels, on arrive exactement aux mêmes conséquences.

Conclusion : l'eau n'est pas décomposée par le courant électrolytique ; elle ne joue d'autre rôle que celui de dissolvant et de corps hydratant. On peut résumer ce rôle de la manière suivante : l'eau n'est pas un électrolyte.

Recherches sur la composition chimique du vert de Chine (lokao), par MM. S. CLOEZ et Fr. GUIGNET.

Le vert de Chine, signalé pour la première fois (en 1848) comme matière colorante distincte, par Daniel Kœchlin, a été l'objet de nombreux travaux dus à MM. Persoz, Michel (de Lyon), Charvin, etc. Ce dernier est même parvenu à reproduire le vert de Chine à l'aide des nerpruns indigènes.

Après avoir attiré vivement l'attention des chimistes et des teinturiers, le vert de Chine est tombé dans un oubli à peu près complet. Cette couleur a été délaissée pour les magnifiques verts d'aniline ; elle était d'ailleurs d'un emploi difficile en teinture et d'un prix fort élevé.

Au point de vue de la chimie pure, il nous a paru intéressant de reprendre l'étude du vert de Chine, surtout en vue d'obtenir un produit pur et d'étudier les relations qui peuvent rattacher ce produit aux nombreuses matières colorantes extraites des nerpruns (matières jaunes des graines de Perse et d'Avignon, vert de vessie, etc.).

C'est la première partie de notre travail que nous publions aujourd'hui.

Le vert de Chine ou *lokao* est une véritable laque contenant une forte proportion de matières minérales diverses : chaux, alumine, oxyde de fer.

Il retient aussi beaucoup d'humidité. La partie sur laquelle nous avons opéré perd 9,4 pour 100 d'eau par une dessiccation à 100°.

Soumise à l'incinération, la matière laisse un résidu grisâtre de 26,2 pour 100.

Action de l'eau. — Le vert de Chine se dissout en très-petite quantité dans l'eau froide. A l'aide d'une digestion prolongée, il se gonfle et se dissout en plus grande proportion.

Abandonné pendant une semaine au contact de l'eau dans un vase fermé, le vert de Chine subit une sorte de fermentation, accompagnée d'une réduction partielle. La liqueur filtrée est d'un

bleu-vert très-foncé. Le résidu, épuisé par l'eau froide, se dissout dans l'eau chaude et la colore en violet-rouge.

Cette matière rouge violacée n'est autre que du vert réduit; car la liqueur exposée à l'air laisse déposer un abondant précipité bleu ressemblant à de l'indigo. De plus, un écheveau de coton, de laine ou de soie qu'on y plonge se teint en bleu par l'exposition à l'air, comme au sortir d'une cuve d'indigo.

On pourrait croire que la matière bleue ainsi préparée représente le principe colorant du vert de Chine à l'état de pureté. Mais il n'en est rien : ce n'est autre chose qu'une laque plus pure que la laque primitive, mais laissant encore par l'incinération une quantité considérable de résidu.

Ainsi cette réduction du lokao par voie de fermentation ne présente d'intérêt qu'au point de vue de la teinture et ne peut donner un produit d'une pureté suffisante.

Quand on ajoute de la levûre de bière au mélange d'eau et de lokao placé dans un flacon muni d'un tube de dégagement, on obtient une fermentation complète, et l'on peut recueillir une quantité de gaz considérable. Dans ce cas, le lokao n'est pas simplement réduit. On obtient par filtration une liqueur rouge écarlate qui laisse déposer, par l'action de l'air, non plus un produit bleu, mais une matière d'un violet très-riche, que nous décrirons plus loin (lokaétine ammoniacale).

Action des carbonates alcalins. — Le vert de Chine se dissout aisément dans les solutions des carbonates de potasse et de soude; mais il s'altère en même temps, et le produit précipité par l'eau de la solution alcaline concentrée n'est encore qu'une laque impure.

Après de nombreux essais, nous avons réussi à obtenir la matière colorante suffisamment pure par le procédé suivant :

Dans 4 litres d'eau distillée, on fait dissoudre 100 grammes de carbonate d'ammoniaque pur. On ajoute à la solution 100 grammes de lokao grossièrement pulvérisé, et l'on agite de temps en temps.

Après quatre jours de contact, la liqueur est devenue d'un vert-bleu très-foncé. On filtre et l'on évapore au bain-marie, dans des vases plats, de manière à chasser complètement le carbonate d'ammoniaque.

On obtient ainsi 60 pour 100 d'un produit bleu parfaitement soluble dans l'eau, représentant la combinaison de la matière co-

lorante pure (que nous appellerons *lokaïne*) avec de l'ammoniaque.

Ce résultat confirme les observations de Persoz, d'après lesquelles le vert de Chine, complètement purifié, devait être bleu et non pas vert.

La lokaïne ammoniacale se comporte d'ailleurs comme un sel d'ammoniaque quelconque; elle dégage de l'ammoniaque à froid avec la potasse et à chaud avec la magnésie. Dans ce dernier cas, il se forme une laque magnésienne d'un vert bleuâtre soluble dans l'acide acétique, précipitable par l'alcool en flocons d'un très-beau bleu.

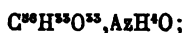
La lokaïne ammoniacale n'est pas encore un produit absolument pur. Elle laisse par calcination près d'un centième de matière minérale. C'est une cendre grisâtre, contenant surtout de l'alumine et de l'oxyde de fer.

Pour obtenir la lokaïne ammoniacale dans un état de pureté plus grande, on ajoute de l'alcool à la solution du vert de Chine dans le carbonate d'ammoniaque. Il se forme ainsi un précipité bleu foncé, qu'on lave à l'alcool jusqu'à épuisement.

Ce précipité, séché à 100°, ne laisse plus à l'incinération qu'une trace de matière minérale.

L'alcool de lavage tient en dissolution diverses matières brunes et une certaine quantité de glucose.

La composition de la lokaïne ammoniacale ainsi obtenue, et séchée à 100°, peut être représentée par la formule



elle a fourni à l'analyse les nombres suivants :

			Moyenne.	$C^{56}H^{53}O^{23}, AzH^4O$
Carbone.....	51,020	50,780	50,900	50,980
Hydrogène.....	5,660	5,650	5,655	5,625
Azote.....	2,137	"	2,137	2,125
Oxygène (par différence).	41,133	41,383	41,258	41,275
	100,000	100,000	100,000	100,000

La formule $C^{56}H^{53}O^{23}, HO$ représente la composition de la lokaïne pure, que l'on peut considérer comme un acide faible.

Les différents sels métalliques donnent avec la solution de la lokaïne ammoniacale des précipités qui paraissent être de véritables laques, mais qu'il est difficile d'obtenir de composition bien définie, car la plupart des sels (le chlorure de sodium) précipitent la

lokaïne ammoniacale de sa dissolution sans l'altérer. Par des lavages prolongés, le précipité se redissout dans l'eau pure.

Action de la chaleur sur la lokaïne ammoniacale. — Ce produit maintenu pendant plusieurs heures à la température de 100° , se dédouble d'une manière fort remarquable.

Il se forme ainsi une matière d'un violet très-pur, complètement insoluble dans l'eau à froid et à chaud, ainsi que dans le carbonate d'ammoniaque. Il est donc facile d'isoler ce produit, par des lavages, de la lokaïne ammoniacale non altérée.

On l'obtient du reste encore plus aisément par un procédé que nous indiquerons plus loin.

Action de l'acide sulfurique sur la lokaïne: lokaétine. — Quand on traite à chaud la lokaïne ammoniacale par de l'acide sulfurique étendu d'eau (au vingtième), la matière se dédouble très-nettement en glucose accompagné d'autres produits solubles, et en un corps brun rougeâtre insoluble dans l'acide étendu.

Cette dernière substance est aisément purifiée, d'abord par l'eau, qui enlève l'acide sulfurique, puis par l'alcool, qui dissout diverses matières brunâtres.

Nous appelons ce produit de dédoublement *lokaétine*. Il nous paraît être à la lokaïne ce que l'acide gallique est au tannin, ce que la rhamnétine est à la rhamnine.

La lokaïne serait donc un glucoside. Pour vérifier cette supposition, nous avons saturé la liqueur sulfurique par la baryte, filtré, précipité l'excès de baryte par l'acide carbonique, et évaporé la liqueur à consistance de sirop. On obtient ainsi du glucose cristallisable, fermentescible et réduisant le tartrate cupropotassique.

La lokaétine desséchée à 100° ne laisse qu'une trace de cendres. Elle a donné à l'analyse les nombres suivants :

	$C^{14}H^8O^{10}$.		
Carbone.....	54,595	54,62	55,10
Hydrogène	4,407	4,41	4,06
Oxygène.....	40,998	40,97	40,84
	100,000	100,000	100,000

La formule $C^{14}H^8O^{10}$ (que nous adoptons provisoirement) représente assez exactement la composition de la lokaétine.

La lokaétine est très-peu soluble dans l'eau et dans les autres dissolvants, excepté dans l'acide acétique concentré et bouillant, qui la laisse déposer par évaporation avec toutes ses propriétés.

Abandonnée au contact de l'eau froide, elle s'y gonfle à la manière de la gomme adragante. Les plus faibles traces d'alcali suffisent pour la faire virer au violet le plus intense.

Quand on la fait digérer avec une très-faible quantité de carbonate d'ammoniaque, elle prend une teinte d'un violet clair. Elle est alors légèrement soluble dans l'eau, et peut, dans cet état, se fixer sur coton ou sur fil.

En présence d'un excès de carbonate d'ammoniaque, elle forme un violet bleu tout à fait insoluble dans la liqueur alcaline. Mais par un lavage très-prolongé, l'excès de sel est enlevé, et le violet finit aussi par se dissoudre dans l'eau pure en petite quantité.

Cette matière est, du reste, très-stable. Elle se réduit par le sulfhydrate d'ammoniaque, comme la lokaïne elle-même; elle forme des flocons rouges, peu solubles dans la liqueur ammoniacale, et redevenant violets au contact de l'air.

Par une ébullition prolongée avec une solution d'hyposulfite de soude, la lokaétine violette finit par se décomposer; la liqueur se colore en vert.

Action de l'acide nitrique. — La lokaïne ammoniacale, ainsi que le lokao brut, se dissolvent dans l'acide nitrique fumant, ou même dans l'acide ordinaire, en le colorant en brun rouge. Sous l'action de la chaleur, des vapeurs rutilantes se dégagent et la liqueur devient d'un jaune foncé.

Afin d'obtenir une réaction plus nette, nous avons opéré sur la lokaétine, qui, ne contenant pas de sucre, devait fournir moins de produits accessoires.

La lokaétine s'attaque aisément par l'acide nitrique très-étendu, sous l'influence d'une température de 100°. On obtient ainsi une grande quantité d'acide oxalique, et une matière jaune douée d'un pouvoir colorant très-intense.

Cette matière est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle devient d'un jaune foncé sous l'action des alcalis. Elle diffère d'ailleurs complètement de l'acide picrique, dont elle n'a pas la saveur amère. La soie se teint en jaune vif avec une solution froide de cette matière, que nous avons obtenue en trop petite quantité pour la faire cristalliser nettement.

Action de l'acide sulfurique. — L'acide sulfurique concentré dissout la lokaétine en se colorant en brun pourpre très-foncé. La liqueur précipite par l'eau et donne un produit brun insoluble dans l'eau et dans l'alcool acidulés.

Par l'action des alcalis faibles, cette matière donne un produit vert foncé, soluble dans l'alcool.

En la soumettant à l'analyse après lavage complet et dessiccation, nous avons obtenu des nombres qui conduisent à la formule



C'est la lokaétine moins deux équivalents d'eau.

Applications à la teinture.

1° *Lokao naturel.* — En faisant digérer le lokao pendant plusieurs jours avec de l'eau froide, et filtrant, on obtient un bain vert foncé qui teint le coton en un vert terne assez intense, mais qui ne donne à la laine et à la soie qu'un ton bleu grisâtre très-faible, tout à fait semblable, du reste, à la nuance de certaines soies teintes par les Chinois.

2° *Lokao naturel et agents réducteurs.* — Les diverses préparations qui ont été proposées ne conviennent guère pour la teinture. Il faudrait sans doute remplacer ces bains par une cuve analogue à celle que l'on monte pour l'indigo, avec le son et la garance.

3° *Lokaïne ammoniacale et eau distillée.* — Lorsque la lokaïne ammoniacale a été chauffée à 110° pendant plusieurs heures, la dissolution aqueuse de ce produit donne au coton non mordancé, ainsi qu'à la laine et à la soie, une teinte d'un violet intense résistant à l'action de l'ammoniaque. La teinture se fait très-bien à 80°.

4° *Lokaïne ammoniacale et hyposulfite de soude.* — Si l'on ajoute au bain de l'hyposulfite de soude et qu'on filtre, le violet reste sur le filtre. La liqueur filtrée, qui est d'un bleu très-pur, teint facilement à 80° le coton en un bleu d'azur de la plus grande pureté. Cette nuance est beaucoup plus belle que celle que donne le lokao naturel.

Cette teinture s'opère d'ailleurs si facilement, qu'elle constituera peut-être le meilleur moyen d'isoler la matière colorante pure, en déteignant les écheveaux de coton, comme on fait pour la matière colorante du carthame.

Mais le même bain ne donne à la laine et à la soie qu'une teinte très-faible. Pour ces fibres, il faudra probablement recourir aux teintures par réduction.

Le rôle de l'hyposulfite de soude s'explique aisément en remarquant que la présence de ce sel empêche la précipitation du violet par l'ébullition prolongée de la lokaïne ammoniacale, et surtout la fixation du violet sur les fibres.

La solution d'hyposulfite de soude est d'ailleurs un véritable dissolvant de la lokaïne qui n'est pas réduite par l'hyposulfite, même à la température de l'ébullition. Le coton teint en bleu, comme nous l'avons dit plus haut, se déteint dans une solution chaude d'hyposulfite de soude. La liqueur se colore en bleu foncé.

En résumé, nous croyons que le vert, ou plutôt le bleu de Chine, convenablement purifié, peut donner d'excellents résultats en teinture et en impression. La nuance bleue que nous avons obtenue sur coton est suffisamment solide à la lumière et au savon. Elle rougit par les acides, mais l'ammoniaque rétablit la nuance sans altération.

Solubilité des oxydes dans les alcalis,
par M. PRUD'HOMME (1).

La solubilité de certains oxydes dans les alcalis peut être augmentée par la présence d'autres oxydes facilement solubles. Si, par exemple, on précipite un sel de sesquioxyde de chrome par l'ammoniaque en excès, une faible portion du précipité se redissout en colorant le liquide en violet. Mais ajoute-t-on à la liqueur une certaine quantité d'un sel de cuivre, tout le précipité se redissout par l'agitation. A l'ébullition, le sesquioxyde de chrome se précipite intégralement.

Inversement, l'oxyde de cuivre se dissout dans la potasse en présence d'un sel de chrome. A une température un peu inférieure à 100°, il se forme un précipité rouge vif de sous-oxyde de cuivre, que l'ébullition ou le contact de l'air transforme en oxyde noir : en même temps, on obtient du chromate neutre de potasse. L'oxyde de cuivre agit donc, dans ce cas, comme l'oxyde puce de plomb.

Ces phénomènes d'entraînement des oxydes par d'autres oxydes en présence des alcalis s'observent avec beaucoup d'autres sels.

Faits pour servir à l'histoire du sulfure de carbone,
par M. FAUSTO SESTINI.

I. Action de l'eau sur le sulfure de carbone. Le sulfure de carbone n'est pas, comme on le croit, insoluble dans l'eau. En agitant fréquemment 8 litres 690 d'eau avec 30^{cc} de sulfure de carbone, à la température de 20 à 23°, et laissant en contact pendant 18 jours, j'ai constaté :

(1) Voir *Solubilité de l'oxyde de cuivre dans les alcalis*, par M. O. Loew, *Bulletin de la Société chimique*, 1871, p. 191.

1° Que, dans les 9 premiers jours, le volume de sulfure de carbone diminua de 11^{cc};

2° Que, dans les 3 jours suivants, le mélange étant toujours exposé à la lumière diffuse, la diminution fut de 1^{cc},4;

3° Que, pendant les derniers jours, le mélange étant dans l'obscurité, la diminution ne fut que de 0^{cc},6.

Au contact de l'eau, le sulfure de carbone se dissout en partie, tandis qu'une petite portion se décompose lentement. Le coefficient de décomposition est de 0^{cc},35 par jour à la lumière diffuse, et de 0^{cc},12 dans l'obscurité. Quant à sa solubilité, on peut évaluer que l'eau en dissout environ $\frac{1}{1000}$ de son poids.

La solution aqueuse de sulfure de carbone donne à la distillation du sulfure de carbone inaltéré. Elle renferme environ 0^{cc},002 d'hydrogène sulfuré par litre.

II. *Réaction des hydrates alcalino-terreux sur le sulfure de carbone.* Lorsqu'on expose à la lumière, en été, un mélange d'eau de chaux et de sulfure de carbone, il se colore après 6 à 8 heures en jaune rougeâtre, et il laisse déposer du jour au lendemain de beaux prismes rouge-orange. Si l'on chauffe vers 50°, la réaction s'accomplit en deux heures; les prismes ne se déposent par le refroidissement de la liqueur filtrée qu'après addition de chaux hydratées. Ces prismes constituent une combinaison d'hydrate et de sulfocarbonate de calcium :



Cette combinaison est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. L'eau bouillante la décompose en hydrate de chaux, qui se précipite, et en sulfocarbonate, qui reste dissous, et qui lui-même finit par se décomposer, si l'on continue l'ébullition, en acide sulfhydrique et carbonate calcique :



Quant à la formation du sulfocarbonate de calcium par la chaux et le sulfure de carbone, elle a lieu en vertu de l'équation :



L'hydrate de baryum se comporte en tout point comme l'hydrate de calcium; il donne une combinaison cristallisée en prismes jaunes et courts, constituant le sulfocarbonate de baryum.

La strontiane se comporte de même. La magnésie n'agit que fai-

blement sur le sulfure de carbone, mais sans donner de produit cristallisé.

Recherche du sulfure de carbone. J'utilise la réaction des hydrates alcalino-terreux pour caractériser le sulfure de carbone. On chauffe dans un ballon, à 50°, 10^{cc} d'eau, 0^{cc},5 à 1^{cc} de sulfure de carbone et 5^{cc} de lait de chaux; la liqueur se colore en rouge et laisse déposer par le refroidissement les prismes colorés de la combinaison :



Si l'on chauffe à 50° 10^{cc} de solution aqueuse de sulfure de carbone avec de la potasse, l'addition d'acétate de plomb donne naissance à un abondant précipité de sulfure de plomb. La réaction est encore sensible si l'on étend la solution de sulfure de carbone de dix fois son volume d'eau. Elle permet donc de déceler la présence de $\frac{1}{10000}$ de sulfure de carbone.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur la préparation de l'ozone à l'état concentré,
par M. A. HOUZEAU (1).

L'appareil consiste en un tube à dégagement un peu étroit. Dans son intérieur, on place un fil de cuivre, de plomb, ou mieux de platine, long de 0^m,40 à 0^m,60, et dont une des extrémités débouche au dehors par un orifice latéral, ménagé à la partie supérieure du tube, qu'on bouche ensuite avec de la cire ou au feu. A l'extérieur du même tube se trouve enroulé, sur le parcours du fil intérieur, un autre fil en même métal et à peu près de la même longueur. Ces deux fils, étant mis en communication avec les deux pôles d'une bobine de Rhumkorff, déterminent une forte ozonisation de

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 256. — 1872.

l'oxygène ou de l'air qui traverse lentement le tube. On obtient de l'oxygène chargé de 60 à 120 milligrammes d'ozone par litre, selon qu'on opère à $+15^{\circ}$ ou à -30° .

Sur la décomposition spontanée de divers bisulfites,
par M. C. SAINT-PIERRE (1).

Bisulfite de plomb. On sature du carbonate de plomb délayé dans l'eau par le gaz sulfureux. On filtre, et on conserve la solution dans un tube scellé pendant près de deux mois. La liqueur se trouble : on la filtre. Cette liqueur contient une forte proportion d'acide sulfurique ; elle ne renferme pas de plomb ; elle réduit le sulfate de cuivre à chaud et le nitrate mercureux, ce qui est dû à la formation d'un acide de la série thionique. Le précipité est formé de sulfate de plomb mêlé d'un peu de soufre.

Bisulfite de baryte. On sature comme précédemment, avec du carbonate de baryte. Après dix à douze heures, il s'est formé un abondant précipité blanc ; la liqueur contient de l'acide sulfureux, de l'acide sulfurique et un acide de la série thionique, qui précipite en noir les sels mercureux et le nitrate argentique.

L'acide sulfureux en solution, chauffé en vases clos pendant plus d'un mois, n'est pas attaqué dans ces conditions.

Action de la chaleur sur les oxychlorures de silicium,
par MM. L. TROOST et P. HAUTEFEBILLE (2).

Les expériences ont porté sur l'oxychlorure $\text{Si}^4\text{O}^2\text{Cl}^6$ qu'on a fait passer en vapeur à travers un tube de verre chauffé au rouge sombre. On recueille les vapeurs dans un tube entouré d'un mélange réfrigérant ; leur poids est identique à celui de l'oxychlorure employé ; il ne se dégage ni chlore ni oxygène, et cependant le liquide obtenu diffère de l'oxychlorure employé.

Les nombres suivants représentent la moyenne d'une série d'observations :

Bichlorure régénéré.....	16,00
Oxychlorure non transformé.....	8,00
— $\text{Si}^4\text{O}^2\text{Cl}^6$	4,40
— $\text{Si}^2\text{O}^2\text{Cl}^4$	7,00
— $\text{Si}^{10}\text{O}^{20}\text{Cl}^{12}$	0,80
— $\text{Si}^{10}\text{O}^{20}\text{Cl}^{12}$	1,00
Perte dans les distillations fractionnées.	1,10
	38,50

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 52. — 1872.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 111. — 1872.

Les proportions de ces matières changent suivant la température et la rapidité du passage dans le tube chauffé. Dans une expérience où l'action de la chaleur a été plus prolongée, on a pu transformer presque tout l'oxychlorure primitif et la plus grande partie de l'oxychlore $\text{Si}^{\text{O}}\text{Cl}^{\text{e}}$.

Sur les raies d'absorption produites dans le spectre par les solutions des acides hypoazotique, hypochlorique et chloreux, par M. D. CHERNEZ (1).

L'auteur a dilué l'acide hypoazotique pour obtenir un liquide qui ne fût que peu coloré à la température ordinaire et qui laissât passer toutes les couleurs du spectre, et il a cherché leur action sur la lumière. L'acide hypoazotique se dissout sans altération dans la benzine, la nitrobenzine, le sulfure de carbone, le chloroforme, etc., à la condition que l'acide et les dissolvants soient anhydres. Ces solutions présentent les mêmes raies que l'acide hypoazotique liquide, mais on en distingue un plus grand nombre si la dissolution, convenablement étendue, n'absorbe totalement que la région violette du spectre, et les raies que l'on observe, tout en restant moins distinctes que celles du spectre d'absorption de la vapeur, forment un système qui s'en rapproche davantage, à mesure qu'on opère sur un liquide plus transparent et avec une source lumineuse plus intense, telle que la lumière de Drummond.

Il n'en est pas de même d'autres dissolutions dont la coloration est attribuée à l'acide hypoazotique, telles que les solutions du bioxyde d'azote dans l'acide azotique et l'acide azotique monohydraté seul ou mélangé avec de l'acide hypoazotique pur. Par conséquent, l'acide hypoazotique ne se trouverait pas dans ces liquides à l'état de dissolution; mais la combinaison est peu stable, car le sulfure de carbone versé dans le mélange enlève de l'acide hypoazotique et donne les bandes d'absorption caractéristiques de cette substance.

Le spectre d'absorption de l'acide hypochlorique gazeux diffère notablement de celui de l'acide hypoazotique: au lieu de présenter des raies très-sombres dans toutes les régions du spectre, il n'a des raies intenses que dans le bleu et le violet: il en résulte que, si cet acide liquide ou ses dissolutions un peu colorées se comportent comme l'acide hypoazotique, elles ne pourront présenter de raies

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 465. — 1872.

d'absorption, car les seules régions du spectre qu'elles n'arrêteront pas totalement seront les parties les moins réfrangibles, dans lesquelles le spectre d'absorption du gaz ne présente aucune raie. Mais, si l'on opère sur des dissolutions très-étendues, en faisant arriver seulement quelques bulles de gaz dans le liquide qui se colore à peine, on pourra observer les raies d'absorption dans le bleu et dans le violet : la dissolution dans le chloroforme se prête très-bien à cette expérience.

Les mêmes considérations s'appliquent à l'acide chloreux, dont la vapeur donne un spectre d'absorption où l'on ne distingue de raies brillantes que dans le bleu et le violet. Avec des solutions concentrées le spectre est absorbé jusqu'au vert, tandis que des dissolutions très-étendues permettent de reconnaître l'existence de bandes d'absorption.

Ainsi l'étude des dissolutions très-étendues de liquides colorés permet de constater l'existence du spectre d'absorption de ces liquides. De plus, le spectre des dissolutions est formé des raies les plus saillantes que présente la substance réduite en vapeur. Si ce fait est général, on ne devra observer de raies, dans les dissolutions des corps qui en donnent à l'état de vapeur, que dans les cas où ce spectre présentera des raies très-prononcées séparant des intervalles lumineux assez intenses. Cette circonstance ne se présente ni pour le brome ni pour l'iode dont les vapeurs ont des spectres à raies nombreuses, très-fines, entre lesquelles l'intensité lumineuse varie d'une manière continue.

Des spectres d'absorption du chlore et du chlorure d'iode,
par M. D. GERNER (1).

On s'est procuré du chlore sec, et on l'a débarrassé des composés oxygénés du chlore en forçant le gaz à passer dans un tube de verre chauffé au rouge.

On a ajusté bout à bout trois manchons en verre de 6 centimètres de diamètre, de façon à former un tube, fermé à ses deux extrémités par des glaces parallèles, qui avait 4^m, 68 de longueur. On l'a rempli de chlore purifié; puis après l'avoir disposé horizontalement, on y a fait passer suivant son axe un faisceau de lumière de Drummond. Au sortir du gaz, les rayons tombaient sur la fente d'un spectroscopé à deux prismes, et donnaient un spectre s'étendant

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 660. — 1872.

jusque dans le violet et sillonné de raies très-distinctes. Dans la région la moins réfrangible et jusqu'à la place occupée par la raie D, le spectre est continu ; mais un peu au delà commence un système de raies qui ne présente aucune analogie avec les raies fines presque équidistantes qu'on observe dans les vapeurs de brome et d'iode. Elles ont un aspect et une intensité variables avec la région du spectre considérée, et elles s'étendent jusque vers le violet qui est entièrement absorbé dans le cas de la lumière employée.

A la température de 40° le chlorure d'iode donne, sous une épaisseur de 30 centimètres, assez de vapeur pour produire un spectre d'absorption composé d'une vingtaine de raies fines, dont la distance diminue très-peu depuis l'extrême rouge jusqu'un peu au delà de la raie D où elles finissent. Deux autres raies assez intenses apparaissent dans le jaune.

Ce système de raies, très-différent de celui du chlore, est analogue à ceux du brome et de l'iode, mais il diffère de celui de l'iode par l'absence de bandes superposées aux raies fines dans le vert, et aussi parce que les raies du chlorure d'iode commencent à se montrer notablement plus près du rouge extrême que celles de l'iode, et ne couvrent qu'une région du spectre bien moins étendue.

Sur les spectres d'absorption des vapeurs de soufre, d'acide sélénieux et d'acide hypochloreux, par M. D. CHERNES (1).

Pour observer le spectre d'absorption du soufre, on se sert d'un tube de porcelaine ou de grès de 50 centimètres de longueur, terminé par deux glaces parallèles, et suivant l'axe duquel on fait passer la lumière Drummond que l'on reçoit sur la fente d'un spectroscopie à deux prismes. Sitôt que les vapeurs de soufre apparaissent dans le tube, elles produisent sur le spectre une extinction graduelle qui part du violet pour s'étendre jusque dans le rouge. Tant que dure cette période de l'expérience, on ne distingue aucun indice de raies dans les régions du spectre qui disparaissent ou dans celles qui persistent. Ces dernières se réduisent promptement à la région rouge qui s'étend un peu au delà de la raie *c* du spectre solaire. Mais si l'on élève la température, la vapeur laisse passer bientôt d'autres rayons que les rayons rouges. En même temps qu'on voit reparaître le jaune, le vert, le bleu et le violet, on

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 503. — 1872.

aperçoit nettement des faisceaux de raies qui sillonnent la région violette et bleue. L'éclat augmente avec la colonne de vapeur.

Avec la vapeur d'acide sélénieux, on observe un système de raies d'absorption très-nettes, particulièrement dans le violet et dans le bleu.

Le spectre d'absorption de l'acide hypochloreux est identique à celui des acides chloreux et hypochlorique. Seulement, tandis qu'il suffit d'une épaisseur de quelques centimètres avec ces deux dernières vapeurs, il est nécessaire d'employer une plus longue colonne pour l'acide hypochloreux, un mètre au moins.

Nouvelle méthode de production et propriétés du protoxyde de fer, par M. G. TISSANDIER (1).

Si l'on fait passer de l'acide carbonique sur du fer chauffé au rouge dans un tube de porcelaine, il se forme de l'oxyde de carbone, comme l'a démontré Thenard. D'après M. Tissandier, l'oxyde formé serait le protoxyde de fer. Dans ces expériences le fer était en spirales, et on en détachait l'oxyde en frottant avec un pinceau. Soumis à l'analyse, il fournit 77,69 de fer (le protoxyde contient 77,77 de fer et l'oxyde magnétique 72,50). D'ailleurs, pour 7^{rs},42 de protoxyde de fer on a recueilli 2^{rs},79 d'oxyde de carbone, et le calcul indique un poids de 2^{rs},88. Enfin, chauffé dans l'air au rouge vif, il augmente de poids dans la proportion de 7,40 p. 100 et se transforme en oxyde magnétique (2).

Cet oxyde est noir, brillant, cristallin (3), attirable à l'aimant, inaltérable à l'air. Il décompose la vapeur d'eau sous l'influence de la chaleur. Il se dissout très-facilement dans l'acide chlorhydrique, qu'il colore en vert quand on opère à l'abri de l'oxydation. L'acide sulfurique n'agit pas sur lui, même à chaud.

Sur les combinaisons du tantale, par M. E. HERMANN (4).

Ce mémoire est une récapitulation des faits signalés par H. Rose, par M. Marignac et par l'auteur lui-même qui admet les degrés d'oxydation suivants, avec le poids atomique du tantale égal à

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 531. — 1872.

(2) Néanmoins il pourrait arriver que le corps détaché par le frottement du pinceau fût un mélange de fer et d'oxyde magnétique en proportions telles que la quantité d'oxygène fût égale à celle que fournirait le protoxyde.

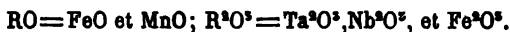
(3) La forme cristalline serait importante à connaître.

(4) *Journal für praktische Chemie*. Nouvelle série, t. v. p. 66. — 1872, n° 2.

1100 (O=100) ou 176 (H=1). Ces degrés d'oxydation sont les suivants :

L'*oxyde* TaO est une poudre noire, de 7,35 de densité, qui se produit lorsqu'on traite par l'eau, puis par la potasse, le produit de l'action du potassium sur le fluotantalate de potassium.

L'*acide hypotantaleux* Ta²O³ est contenu, d'après l'auteur, dans la colombite à laquelle il assigne la formule RO + R²O³.



L'*acide tantaleux* TaO³ se forme, d'après Berzelius, par la calcination de l'acide tantalique au creuset de charbon.

L'*acide hypotantalique* Ta²O³ se forme par le grillage des oxydes inférieurs, ainsi que du sulfure à l'air; par la décomposition de Ta²Cl⁵ par l'eau; enfin en dissolvant les oxydes précédents dans HF^l, évaporant les fluorures avec H²SO³ et calcinant le résidu.

L'*acide tantalique* TaO³ est contenu dans la tantalite. On ne peut l'obtenir par oxydation de l'acide hypotantalique. Nous ne suivrons pas l'auteur dans la discussion à laquelle il se livre relativement à ces oxydes. Nous rappellerons seulement que d'après les travaux de M. Marignac et de plusieurs autres savants l'acide tantalique est, non TaO³, mais Ta²O³, avec le poids atomique 182 déduit de l'étude des fluorures doubles.

L'auteur passe ensuite en revue les hypotantalates et les tantalates, dont il interprète les analyses, conformément aux formules ci-dessus.

Le *chlorure de tantale* TaCl⁵ est considéré comme de l'hypochlorure tantalique; il n'existe pas de chlorure tantalique correspondant à l'acide tantalique TO³ (dont l'existence paraît plus que douteuse)

L'auteur admet l'existence d'un *fluorure tantalique* TaF⁶ qui se forme par l'action de F^lH sur l'acide TaO³ et celle du fluotantalate 2KF^l.TaF⁶, ressemblant beaucoup au fluotantalate 2KF^l.TaF⁶, mais n'ayant pas tout à fait la même composition (1).

(1) Le lecteur fera bien de comparer cette monographie à celle qu'a donnée naguère M. Rammelsberg dans le *Journal für praktische Chemie*, t. CVII, p. 334. — Novembre 1869.

CHIMIE ORGANIQUE.

Phosphines aromatiques, par M. A. W. HOFMANN (1).

La facilité avec laquelle on obtient les phosphines de la série grasse, à l'aide de l'iodure de phosphonium, a engagé l'auteur à étendre ses recherches à la série aromatique. Des tentatives pour obtenir les phosphines correspondant à l'aniline et à la toluidine restèrent sans résultat, mais on obtint aisément celles qui correspondent à la benzylamine et à la dibenzylamine, ce qui était à prévoir par suite de la facilité avec laquelle l'ammoniaque transforme le chlorure de benzyle en benzylamine.

Benzylphosphine (C^7H^7) H^3P . — Il n'est pas nécessaire d'employer le chlorure de benzyle pur; on peut se servir des portions du toluène chloré à chaud, distillant entre 150 et 180°. On fait digérer à 160° 2 molécules de ce chlorure brut avec 2 molécules d'iodure de phosphonium et 1 molécule de ZnO. Après quelques heures, les tubes renferment une masse cristalline blanche, et à leur ouverture il se dégage des torrents d'hydrogène phosphoré. Le produit de la réaction, distillé avec de la vapeur d'eau, fournit une huile dense, d'une odeur caractéristique très-persistante. On sépare celle-ci, on la sèche et on la rectifie dans un courant d'hydrogène. L'ébullition commence vers 100°, mais le thermomètre monte rapidement à 180°, température à laquelle distille la benzylphosphine. Les portions inférieures renferment du toluène; le résidu renferme de la dibenzylphosphine et d'autres produits.

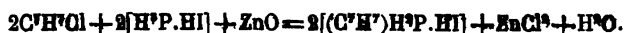
La benzylphosphine rectifiée distille à 180°. C'est un liquide réfringent très-oxydable à l'air, en s'échauffant et en émettant d'épaisses fumées blanches; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il s'unit à l'acide iodhydrique fumant, en donnant une masse blanche d'apparence amorphe, qui se dissout à chaud dans l'acide iodhydrique concentré et s'en sépare par le refroidissement en longues aiguilles. Celles-ci furent lavées à l'éther anhydre et séchées à 100° dans un courant d'hydrogène, puis analysées. Leur composition répond à la formule (C^7H^7) H^3P .IH. L'eau décompose cet iodhydrate.

La benzylphosphine se combine aussi aux acides chlorhydrique

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 100. — 1872, n° 3.

et bromhydrique, mais ces sels n'ont pas été obtenus cristallisés. Le chlorhydrate donne avec le chlorure platinique un précipité jaune amorphe.

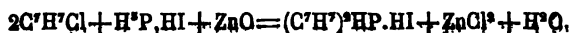
La benzylamine se forme d'après l'équation



Mais il se forme en outre des produits secondaires, parmi lesquels on n'a, jusqu'à présent, caractérisé que la dibenzylphosphine.

Dibenzylphosphine $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{HP}$. — Le résidu de la distillation de la benzylphosphine brute, traité par la potasse solide, se concrète en une pâte cristalline qu'on exprime dans un linge et qu'on fait cristalliser dans l'alcool bouillant, qui laisse déposer par le refroidissement de belles aiguilles blanches, groupées en faisceaux ou en aiguilles. Il est nécessaire de décolorer la solution par du charbon animal. Ces cristaux, insolubles dans l'eau et dans l'éther, constituent la dibenzylphosphine; ils sont inodores et sans saveur. Ils fondent à 205° et se volatilisent à une température supérieure, mais non sans un commencement de décomposition. La dibenzylphosphine ne présente plus aucun caractère basique; elle ne se dissout dans aucun acide, et ce caractère la sépare nettement des phosphines secondaires de la série grasse qui constituent des bases puissantes. Il est à remarquer, du reste, que les propriétés basiques s'affaiblissent de même dans les amines aromatiques secondaires. Une autre différence fondamentale est présentée par l'action de l'oxygène: tandis que la diméthyl- et la diéthylphosphine s'enflamment à l'air, à une température très-peu élevée, la dibenzylphosphine peut être chauffée dans de l'oxygène sans qu'il y ait d'action.

La formation de la dibenzylphosphine a lieu suivant l'équation



Les eaux mères de la dibenzylphosphine renferment un produit gélatineux phosphoré insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, à caractère acide. On n'y a pas trouvé de tribenzylphosphine.

Sur les produits d'oxydation des phosphines méthyliques et éthyliques, par M. A. W. HOFMANN (1).

Dans l'analyse des phosphines méthyliques et éthyliques, par la

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 104. — 1871, n° 3.

méthode de Carius, pour le dosage du phosphore, on a remarqué plusieurs fois, lorsqu'on n'avait pas employé de l'acide nitrique très-concentré, ni une température très-élevée, qu'il ne s'était pas formé d'acide phosphorique. L'expérience a montré qu'il se produit dans ces circonstances des acides particuliers très-stables. Pour transformer facilement tout le phosphore en acide phosphorique, il suffit de dissoudre la phosphine dans de l'acide chlorhydrique ou nitrique, d'additionner peu à peu la solution d'acide nitrique fumant, d'évaporer et de fondre le résidu avec un excès de carbonate de soude.

ACIDE MONOMÉTHYLPHOSPHINIQUE. — On dirige lentement dans de l'acide nitrique fumant la méthylphosphine gazeuse, telle qu'on l'obtient par l'action de l'eau sur le produit de la réaction de l'iodure de méthyle sur l'iodure de phosphonium, en présence de l'oxyde de zinc (1). Le gaz renfermant toujours un peu d'hydrogène phosphoré, il peut se produire des explosions au contact de l'acide nitrique. Ces explosions n'ont pas lieu si l'on emploie la méthylphosphine pure; quand cela arrive, il y a toujours un peu d'acide phosphorique parmi les produits d'oxydation. Pour le séparer, on reprend par l'eau le produit de l'évaporation au bain-marie, et on fait bouillir la solution avec de l'oxyde de plomb. Il se sépare ainsi un sel de plomb insoluble qui, traité par l'acide acétique, s'y dissout, en laissant le phosphate de plomb. La solution acétique, soumise à l'action de l'hydrogène sulfuré, filtrée et évaporée au bain-marie, laisse un liquide oléagineux qui, par le refroidissement, se prend en une masse cristalline blanche semblable au blanc de baleine. Ce produit est hygrométrique, mais non déliquescent, soluble dans l'eau et dans l'alcool, à réaction acide. Il est d'une grande stabilité, car l'eau régale même ne l'attaque pas.

Il fond à 105° et se volatilise en grande partie sans décomposition. L'analyse a fait voir que ce nouveau composé dérive de la méthylphosphine par fixation de O²; la formule (CH³)H²PO³ rend compte de sa composition. C'est un acide bibasique bien caractérisé. Les sels primaires (acides) ont une réaction acide; les sels secondaires (neutres) sont alcalins.

Méthylphosphinates d'argent. — Le sel acide s'obtient en aiguilles blanches qui se déposent lorsqu'on évapore à consistance sirupeuse la solution d'oxyde d'argent dans l'acide libre. L'eau et même l'al-

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. xvi, p. 102.

cool le dédoublent facilement en acide libre et en sel neutre qui constitue un précipité blanc, amorphe, presque insoluble dans l'eau :



Méthylphosphinates de plomb. — Le sel neutre $(\text{CH}^3\text{PO}^3)\text{Pb}$ forme une poudre amorphe blanche insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide acétique. Le sel acide cristallise par le refroidissement de sa solution bouillante en longues aiguilles brillantes, que l'eau décompose en acide libre et sel neutre.

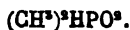
Méthylphosphinate de baryum. — On neutralise l'acide par du carbonate barytique, on évapore à consistance sirupeuse et on précipite par l'alcool. C'est une poudre cristalline, formée d'aiguilles microscopiques, soluble dans l'eau. Sa solution aqueuse l'abandonne à l'état gommeux. C'est le sel acide



L'acide méthylphosphinique présente la composition de l'acide méthylphosphoreux; mais il en est très-différent. En effet, ce dernier est très-instable et se dédouble très-facilement en acide phosphoreux et alcool méthylique, ce qui n'a pas lieu avec l'acide méthylphosphinique, remarquable par sa stabilité.

ACIDE DIMÉTHYLPHOSPHINIQUE. — Il résulte de l'action de l'acide nitrique sur la diméthylphosphine.

On ajoute de l'acide nitrique fumant à la solution chlorhydrique de la diméthylphosphine; il se produit des vapeurs nitreuses et une forte élévation de température. On chasse l'acide nitrique par la chaleur et, autant que possible, l'acide chlorhydrique, dont on précipite ensuite l'excès en saturant par de l'oxyde d'argent. La solution, qui renferme le diméthylphosphinate d'argent, est ensuite précipitée par H^2S et évaporée au bain-marie. Le nouvel acide reste à l'état d'une masse semblable à de la paraffine, soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, fusible à 76° et se volatilisant sans décomposition. La formule de cet acide, déduite de l'analyse du sel d'argent, est



La diméthylphosphine n'a donc fixé que 2 atomes d'oxygène, tandis que la monométhylphosphine en fixe 3 atomes.

L'acide diméthylphosphinique est un acide monobasique.

Le diméthylphosphinate d'argent $(\text{CH}^3)_2\text{AgPO}^3$ est très-soluble dans l'eau et s'obtient, par addition d'alcool à sa solution aqueuse

concentrée, en aiguilles feutrées blanches, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther.

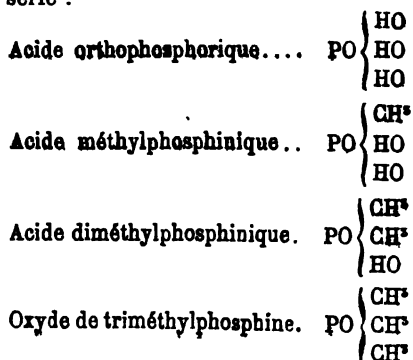
Le sel barytique, soluble dans l'eau et dans l'alcool, reste par l'évaporation à l'état d'un vernis qui devient cristallin par le frottement.

Le sel de plomb ressemble au sel barytique; il contient toujours un excès d'oxyde de plomb.

ACIDE ÉTHYLPHOSPHINIQUE $(C^2H^5)H^2PO^3$. Son mode de préparation, son aspect et ses propriétés générales sont les mêmes que pour la combinaison méthylée. Il fond déjà à 44° et distille sans décomposition. Sa composition a été établie par l'analyse du sel d'argent neutre $(C^2H^5)Ag^2PO^3$, qui forme une poudre jaunâtre, amorphe et insoluble.

ACIDE DIÉTHYLPHOSPHINIQUE $(C^2H^5)^2HPO^3$. Il n'a été obtenu qu'à l'état d'un liquide ne se concrétant pas à -25° . Sa formule a été établie par l'analyse du sel d'argent $(C^2H^5)^2AgPO^3$, qui forme de fines aiguilles feutrées, solubles dans l'eau et précipitables par l'alcool.

Si l'on ajoute à ces faits l'oxydation de l'hydrogène phosphoré, qui donne de l'acide phosphorique, et celle de la triméthylphosphine, qui donne l'oxyde $(CH^3)^3PO$, découvert par M. Cahours, on est amené à envisager tous ces produits d'oxydation comme de l'acide phosphorique dans lequel 2 ou 3 hydroxyles sont remplacés par du méthyle ou de l'éthyle, l'oxydation ne portant que sur le phosphore et sur l'hydrogène non substitué de l'hydrogène phosphoré. On a ainsi la série :



Cette série correspond exactement à la série qui a pour point de départ l'acide arsénique $AsO(OH^3)$, et qui renferme les acides arsé-

monométhylque (Baeyer) et cacodylique (Bunsen) et l'oxyde de triméthylarsine (Cahours). Ce parallélisme est un nouvel exemple frappant des analogies qui existent entre le phosphore et l'arsenic.

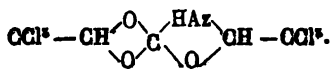
Recherches sur le chloral, par M. C. BISCHOFF (1).

L'auteur a étendu au chloral la réaction qui a fourni l'acide trigénique (acide cyanique et aldéhyde) à MM. Liebig et Wöhler. Il se forme ainsi un nouveau composé qui n'est pas, comme on devait s'y attendre, l'acide trigénique trichloré.

Le chloral anhydre absorbe les vapeurs d'acide cyanique. Le produit saturé se prend quelquefois en une masse blanche, sans qu'il y ait dégagement de gaz; d'autres fois, il y a un dégagement abondant de gaz, et le produit se prend en une masse vitreuse, après être devenu pâteux. Le produit, qui est le même dans les deux cas, fut bouilli avec de l'acide chlorhydrique moyennement concentré; il se dégagait des vapeurs de chloral et de l'acide carbonique, et il se déposait une poudre grenue blanche, insoluble dans l'eau et dans HCl, soluble dans l'alcool et dans l'éther, d'où elle cristallise en petits prismes groupés en sphères. La solution alcoolique donne, avec l'eau, un précipité floconneux amorphe. Ce corps renferme



Il fond à 167-170°, mais en se décomposant. La potasse bouillante le décompose en donnant du chloroforme, de l'acide formique, de l'ammoniaque et de l'acide carbonique. Il représente deux molécules de chloral soudées par une molécule d'acide cyanique.



A 200° il se dédouble en chloral et acide cyanique. L'ammoniaque alcoolique le dissout en donnant du cyanate d'ammonium et du chloral ammoniacal.

La solution chlorhydrique, résultant du traitement du produit brut, donne par l'évaporation un résidu salin formé en grande partie de sel ammoniac, mais d'où l'alcool étheré extrait deux corps cristallisables. Ceux-ci ont été obtenus en trop petite quantité pour pouvoir être étudiés.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 86. — 1872, n° 3.

Sur l'oxydation des acétones pour arriver à connaître la constitution des acides et des alcools, par M. A. POPOFF (1).

Dans l'oxydation des acétones qui renferment du phényle, du méthyle et, dans quelques cas, de l'éthyle uni au groupe carbonyle CO, ce dernier y reste combiné, et l'autre radical alcoolique s'oxyde pour son compte. Si cet autre radical est celui d'un alcool normal, on obtient l'acide normal correspondant; si c'est celui d'un isalcool, il se produit un isoacide; si c'est celui d'un alcool secondaire, il produit une acétone; enfin, si c'est celui d'un alcool tertiaire, il se dédouble en s'oxydant.

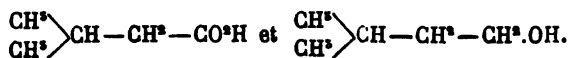
On conçoit d'après cela que les produits de l'oxydation d'une acétone puissent conduire à la connaissance de la constitution de l'acide qui a servi à sa préparation, et de l'alcool correspondant à cet acide.

L'auteur a appliqué cette méthode à l'acétone phénylique de l'acide valérianique, dérivé de l'alcool amylique de fermentation. Cet alcool bouillait à 130-131°,5; son pouvoir rotatoire, pour une longueur de 25^{cm} était $\alpha = -2^{\circ},4$. L'acide valérianique bouillait à 174-176°, et son pouvoir rotatoire était $\alpha = +4^{\circ},4$; il était donc en grande partie formé d'acide inactif.

Le sel calcique de cet acide valérianique fut distillé avec du benzoate de chaux. L'acétone (butylphénylacétone) produite bouillait à 225-226°, et était accompagnée d'une portion distillant à 231°,5-232°, renfermant de la benzophénone.

La butyle-phénylacétone fut soumise à l'oxydation. Celle-ci produisit de l'acide benzoïque et de l'acide isobutyrique, avec des traces d'acide acétique. L'acide isobutyrique fut caractérisé par son sel de chaux, qui forme de fines aiguilles transparentes et efflorescentes, renfermant 29,6 p. 0/0 d'eau de cristallisation, et par le sel d'argent, qui est en lamelles rectangulaires.

Cette expérience démontre que, dans l'acétone produite, le phényle est uni au carbonyle, et que l'acide valérianique inactif, qui prédominait dans l'acide employé, ainsi que l'alcool amylique inactif, renferment de l'isobutyle, et qu'ils ont par conséquent pour structure :



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 38. — 1872, n° 2.

Quant à la production de l'acide acétique, l'auteur ne décide pas si elle résulte d'une oxydation secondaire ou si elle est due à une impureté.

L'auteur se propose de répéter la même expérience sur les acétones éthyliques, préparées synthétiquement avec l'acide valérianique actif et avec l'acide valérianique inactif purs.

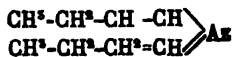
Sur la conicine artificielle, par M. H. SCHIFF (1).

On se rappelle que M. Schiff avait obtenu de la conicine artificielle par la distillation sèche des butyraldines (2) obtenues par l'action de l'ammoniaque au soleil ou à 100° sur l'aldéhyde butyrique. Au lieu de séparer les deux butyraldines à l'état de chloroplatinates, il vaut mieux évaporer à sec le produit de la réaction, chauffer le résidu à 130-150° pendant un jour, puis le distiller dans un courant de vapeur d'eau; on chauffe de nouveau le résidu à 200°, et on distille une seconde fois avec la vapeur d'eau. Les produits distillés traités par HCl lui cèdent l'alcali formé que l'on met de nouveau en liberté par la potasse, et qu'on distille dans un courant d'hydrogène. Le produit se partage en portions bouillant à 166-170° et à 205-215°.

La conicine artificielle, comme celle de la ciguë, bout à 168-170°; densité à 15° = 1,893 à 1,899. Sa solubilité dans l'eau est un peu plus faible que celle de la base naturelle. La seule différence physique fondamentale est l'inactivité de la base artificielle sur la lumière polarisée. Les sels ne présentent que des différences insignifiantes.

L'action de l'œnanthol et de l'iodure d'éthyle sur la cocinine artificielle montre que cette base ne renferme pas d'hydrogène substituable. Avec l'œnanthol, il ne se sépare pas d'eau; avec l'iodure d'éthyle, on obtient l'iodure d'une base dont l'hydrate constitue un liquide très-alcalin, amer et peu stable.

L'auteur croit pouvoir assigner à la conicine artificielle, qu'il désigne sous le nom de *paraconicine*, la formule de structure :



La portion du produit bouillant au delà de 200° renferme une

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 42. — 1872, n° 2.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. xv, p. 134.

base $C^{16}H^{17}Az$ dérivée de la tétrabutyraldine $C^{16}H^{16}AzO$. Elle se forme aussi en petite quantité par la distillation de la paraconicine:



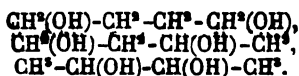
Elle bout à 210° ; sa densité à 15° est égale à 0,915.

M. Ljubavin a obtenu récemment (1) une base $C^{16}H^{16}Az$, la *valk-ridine*, et une autre $C^{15}H^{16}Az$, la *valéritine*, par l'action de l'ammoniaque alcoolique à 150° sur l'aldéhyde valérique. La base $C^{16}H^{16}Az$ est évidemment l'homologue de la paraconicine.

Sur un butylglycol nouveau, par M. A. KIRKULÉ (2).

L'aldéhyde benzoïque, sous l'influence de l'hydrogène naissant, se double en fixant 2 atomes d'hydrogène et fournit l'hydrobenzoïne $C^{14}H^{14}O$. Jusqu'ici on n'avait pas observé un produit analogue dans l'hydrogénation de l'aldéhyde acétique, mais l'auteur a réussi à l'isoler en traitant l'aldéhyde par l'amalgame de sodium en solution maintenue toujours légèrement acide. La réduction achevée, on distille le liquide aqueux pour chasser l'alcool éthylique formé, on agite avec de l'éther pour enlever des substances non encore étudiées, on évapore presque à moitié, on précipite par l'alcool et l'on soumet le liquide filtré à la distillation. Après plusieurs rectifications, on obtient en petite quantité le nouveau produit, dérivé de l'aldéhyde par hydrogénation, sous forme d'un liquide incolore visqueux, d'une saveur douce et piquante, bouillant de $203,5$ à 204° . Ce corps, qui est très-soluble dans l'alcool et dans l'eau, mais que l'éther ne dissout pas, a donné à l'analyse des chiffres correspondant à la formule $C^8H^{10}O^2$; c'est donc un glycol butylénique. Soumis à l'action oxydante de l'acide nitrique, il fournit peu d'acide carbonique et une grande quantité des acides acétique et oxalique. L'auteur a encore observé dans cette oxydation la formation des aldéhydes crotonique et acétique; il n'a pu trouver d'autre acide parmi les produits d'oxydation. L'oxydation par l'acide chromique est analogue; seulement, à la place de l'acide oxalique, il se forme de l'acide carbonique.

Le nouveau glycol, d'après sa formation, ne peut avoir qu'une des trois formules suivantes :



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 976. *Correspondance russe*.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. V, p. 56. — 1872, n° 2.

D'après ses produits d'oxydation, il faut lui attribuer la deuxième, car un corps de la première formule devrait donner par oxydation de l'acide succinique, et le troisième glycol se scinderait directement en deux molécules d'acide acétique, tandis qu'une substance de la seconde formule pourrait fournir d'abord un acide oxybutyrique et ensuite les acides acétique et oxalique.

Il est probable, d'après la formation d'aldéhyde crotonique, que la réaction commence par une élimination d'eau et par la formation d'alcool crotonique



qui s'oxyderait ensuite. L'auteur s'est, en effet, assuré que l'aldéhyde et l'acide crotonique donnent par l'oxydation les mêmes produits que le glycol butylénique nouveau.

Distillation simultanée de l'eau et de l'iodure butylique,
par M. Ls. PIERRE (1).

L'iodure de butyle bout à 122°,5; lorsqu'on le soumet à la distillation en présence de l'eau :

- 1° L'ébullition a lieu à 96°;
- 2° Cette température reste invariable tant que les deux liquides sont en présence ;
- 3° Elle paraît indépendante des proportions relatives des deux liquides ;
- 4° Le rapport en volume des deux liquides distillant est celui de 21 d'eau contre 79 d'iodure ;
- 5° Ce rapport est indépendant de celui des quantités des deux liquides contenus dans la cornue.

L'iodure éthylique se comporte d'une manière analogue en présence de l'eau. Le mélange bout à 66°, tandis que l'iodure seul bout à 70°, et la température reste constante. La proportion d'eau condensée est très-faible, elle atteint à peine 3 à 4 pour 100.

Sur la fermentation alcoolique du sucre de lait,
par M. BLONDIOT (2).

On sait que le sucre de lait n'est pas susceptible de se transformer en alcool en présence de la levûre de bière.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 224. — 1872.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 534. — 1872.

L'auteur, ayant rempli une carafe aux deux tiers avec du lait de vache frais, l'exposa à une température de 30 à 35°. Il ne se dégagaa pas d'acide carbonique spontanément, mais il s'en produisit de notables proportions à la suite d'une vive agitation. Le liquide, agité quelques heures après, fournit de nouveau du gaz carbonique; et, en continuant ces alternatives de repos, on constata que le dégagement, après avoir été d'abord en augmentant, se ralentit peu à peu; il cessa au bout de cinq à six semaines.

Une nouvelle quantité de sucre de lait remit la fermentation en activité. Le liquide fournit de l'alcool à la distillation; la lactine en avait totalement disparu. De la glucose ajoutée au lait fermente comme le sucre de lait.

Cette fermentation ne se déclare pas au-dessous de 20° et au-dessus de 40°.

Sur l'iodure d'amidon, par M. E. DUCLAUX (1).

La formation de l'iodure d'amidon, aux dépens de ses constituants, est physique au même titre que l'absorption exercée par le charbon sur les sels de plomb en dissolution.

Cette conclusion résulte des faits suivants :

1° L'iodure d'amidon n'a pas de composition constante;

2° L'iode, mis en contact avec une solution aqueuse d'amidon, n'agit sur ce corps que lorsque l'eau ambiante en renferme déjà une certaine quantité à l'état libre. En d'autres termes, il se dissout d'abord dans l'eau, puis il se partage entre l'eau et l'amidon, et c'est seulement alors qu'apparaît la couleur bleue;

3° Les quantités d'iode libre, dont la présence est nécessaire dans l'eau avant que le bleu se produise, augmentent avec la température, ce qui explique la décoloration à chaud de l'iodure d'amidon formé à froid;

4° Le moment où l'iode commence à agir sur l'amidon peut être rapproché ou retardé par des causes quelquefois à peine apparentes, et auxquelles on ne peut attribuer aucun caractère chimique;

5° Enfin, l'état d'équilibre obtenu entre l'iode, l'amidon et l'eau, varie sous l'influence du temps, absolument comme cela a lieu dans les cas d'absorption exercée par le charbon.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 533. — 1872.

Sur quelques dérivés de la benzine, par MM. V. MEYER
et O. STUBER (1).

Les auteurs ont obtenu récemment (*Bulletin de la Société chimique*, t. XVII, p. 172), dans l'action de l'éther nitreux sur la bibromaniline, une benzine bibromée bouillant à 215°, ne se solidifiant pas à -28° et fournissant un dérivé nitré fusible de 60 à 61°. D'un autre côté, M. Riese a décrit une benzine bibromée liquide, qui se forme en même temps que la benzine bibromée solide dans l'action du brome sur la benzine; ce corps bout à 215°, fond à -1°, et donne un dérivé nitré fusible à 58°. Ces deux substances se rapprochent donc par leurs propriétés, et pour les comparer directement les auteurs ont préparé la benzine bibromée de M. Riese, et lui ont trouvé les propriétés indiquées par ce chimiste; elle se dissout facilement et avec élévation de température dans l'acide nitrique fumant. Le dérivé nitré, cristallisé à plusieurs reprises dans l'alcool, fond toujours à 58°. La benzine bibromée des auteurs, au contraire, ne se dissout pas dans l'acide nitrique sans le concours de la chaleur, et fournit un dérivé nitré qui, même après trois cristallisations dans l'alcool, fond d'une manière constante entre 60 et 61°. Les auteurs croient pouvoir conclure de ces faits à l'isomérisie de leur benzine bibromée avec celle de M. Riese, de sorte qu'on connaît maintenant trois benzines bibromées isomères.

Bibromaniline. MM. Riche et Bérard ont obtenu, par la réduction du dérivé nitré de la benzine bibromée solide, une aniline bibromée, identique, suivant eux, avec celle qu'on obtient en bromant directement l'acétanilide.

Les auteurs, pour vérifier ce fait, ont préparé l'aniline bibromée de MM. Riche et Bérard; en la comparant avec celle provenant de l'acétanilide, ils ont constaté des différences notables. Ces deux substances ne sont donc qu'isomériques.

Ils ont employé l'étain et l'acide chlorhydrique pour réduire la bibromonitrobenzine. La bibromaniline est une base très-faible; dans sa préparation, elle se sépare souvent de la solution chlorhydrique. Le nitrate cristallise en magnifiques lamelles nacrées, peu solubles dans l'eau froide et se décomposant facilement en base libre et acide nitrique. La base est insoluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool, qui la dépose par l'évaporation spontanée sous forme

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 52. — 1872, n° 2.

de prismes satinés, réunis en mamelons fusibles de 51 à 52° (l'aniline bibromée de l'acétanilide fond à 79°,5). La solution alcoolique et bouillante de la base la dépose, par le refroidissement, sous la forme d'une huile qui ne se solidifie qu'après quelque temps. L'aniline bibromée de l'acétanilide, au contraire, se précipite de sa solution alcoolique bouillante immédiatement à l'état cristallisé.

**Sur la transformation du phénol en alcaloïdes,
par MM. DUSART et CH. BARDY (1).**

Si l'on chauffe de 310 à 320° pendant 30 heures, dans un tube scellé, 150 gr. de phénol, 50 gr. de sel ammoniac et 25 gr. d'acide chlorhydrique fumant, il ne se forme aucun gaz; on obtient du chlorure de phényle, de la phénylamine en petite quantité, et une proportion forte de diphenylamine.

Voici ce qui doit se passer : sous l'influence de l'acide chlorhydrique fumant, le phénol produit du chlorure de phényle. Ce corps réagit sur le chlorhydrate d'ammoniaque pour donner la phénylamine; puis celle-ci fournit la diphenylamine par son action sur une nouvelle quantité de chlorure de phényle.

Si l'on chauffe de 205 à 208° pendant 30 heures un mélange de 2 parties de sel ammoniac, de 5 parties d'alcool méthylique et de 1 partie d'acide chlorhydrique fumant, on obtient une quantité de chlorhydrate de méthylamine qui représente environ le tiers du chlorhydrate d'ammoniaque employé.

Sur l'acide amidophényle-sulfureux, par M. H. ROSE (2).

L'acide nitrophényle-sulfureux, obtenu par la nitrobenzine et l'acide sulfurique fumant, donne par réduction un acide amidophényle-sulfureux qui a déjà été étudié par M. R. Schmitt (3).

Les solutions étendues de cet acide colorent le bois de sapin en jaune. Lorsqu'on ajoute à sa solution aqueuse du chlorure de cuivre, puis, à l'ébullition, du sel ammoniac et de l'ammoniaque, on obtient une coloration rouge foncé. La solution colorée, traitée par H²S pour lui enlever le cuivre, se décolore presque complètement, par suite d'une réduction, mais sa couleur reparaît avec toute son in-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 188. — 1872.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 41, — 1872, n° 2.

(3) *Répertoire de chimie pure*, t. IV, p. 188. — 1862.

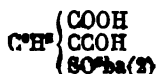
tensité par l'exposition à l'air, surtout lorsqu'on chauffe au bain-marie pour chasser l'excès d'hydrogène sulfuré.

La matière colorante reste après l'évaporation à sec ; si l'on a employé assez de chlorure de cuivre, il ne reste plus trace d'acide amidophényle-sulfureux. Cette matière colorante est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther et dans la benzine. Le chlorure stanneux et l'acide nitrique concentré la décolorent. L'acide sulfurique concentré la dissout sans la détruire. L'acide amidé obtenu en réduisant l'acide nitrophénylsulfureux, préparé en nitrant l'acide phénylsulfureux, ne produit pas cette réaction.

Faits pour servir à l'histoire des dérivés trisubstitués de la benzine, par M. Max. ASCHNER (1).

C'est par les acides dicarbonés de la benzine qu'on arrive le plus sûrement à la connaissance de la constitution des dérivés disubstitués de la benzine. On pouvait espérer que l'on arriverait d'une manière analogue à la constitution des dérivés trisubstitués ; mais il faut d'abord avoir des connaissances positives sur la nature des acides tricarbonés. L'un de ces acides, l'acide trimésique, est bien défini, et d'après sa formation par le mésitylène, il présente les positions 1, 3 et 5 ; il reste, pour résoudre le problème, à déterminer les positions occupées dans un autre de ces acides, l'acide hémimellique ou l'acide trimellique, dont l'un doit présenter les positions 1, 2 et 3, et l'autre 1, 3 et 4. L'introduction d'un groupe carboxyle dans l'acide téréphtalique (1, 4) doit conduire à un de ces acides. Dans ce but, l'auteur a d'abord remplacé un atome d'hydrogène de l'acide téréphtalique par le reste HSO^3 pour y substituer ensuite COOH par la fusion avec du formiate de soude, d'après la méthode de M. Meyer. Cependant, l'expérience n'a pas conduit au résultat désiré.

ACIDE SULFOTÉRÉPHTALIQUE. — Cet acide n'a pu être obtenu qu'en chauffant à 200° , en tubes scellés, de l'acide téréphtalique avec de l'acide sulfurique fumant. Le produit étendu d'eau et filtré a fourni par neutralisation par CO^3Ba le sulfotéréphtalate de baryum :



(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXI, p. 1. — Janvier 1872.

(2) Pour simplifier la formule, l'auteur représente le baryum par la moitié de son poids atomique $\text{ba} = 1/2 \text{Ba}$ (68,5).

Le sel potassique, obtenu par double décomposition, fut fondu avec du formiate de soude, mais le résultat fut de régénérer l'acide téréphthalique.

L'auteur a encore tenté, mais également sans succès, la préparation d'un acide trisulfocarboné en partant de l'acide dibromophénylsulfureux (dérivé de la bibromobenzine solide). Cet acide, cristallisé en longues aiguilles déliquescentes, fut distillé avec du cyanure de potassium pour arriver à un tricyanure qui, par l'action de la potasse, fournirait l'acide tricarboné cherché, mais on n'obtint aucun produit nouveau.

ACIDES DIOXYBENZOÏQUES. — Ces acides, qui sont aussi des dérivés trisubstitués de la benzine, ont conduit l'auteur à des résultats plus précis, dont nous avons déjà rendu compte (1). Nous nous bornerons à reproduire ici le tableau indiquant les différences de propriétés de ces acides.

ACIDES DIOXYBENZOÏQUES.	FUSION.	EAU DE cristallisation.	COLORATION par $\text{Fe}^{\text{e}}\text{Cl}^{\text{e}}$.	ACTION de l'acétate de plomb.
Acide protocatéchique.	198°	H^2O	verte	précipité
Acide oxysalicylique. .	183°	—	bleue	—
Acide hypogallique. . .	—	3 1/2 H^2O	bleue	—
Acide bioxybenzoïque (2.4)	194° (hydraté à 148°)	3 H^2O	rouge-brun	n'est pas précipité
Acide de Barth et Senhofer, dérivé de l'acidedisulfobenzoïque	au delà de 220°	1 1/2 H^2O	rien	idem
Acide de Remsen. . .	189°	?	rien	—

Combinaisons des aldéhydes avec les phénols,
par M. A. BAEYER (2).

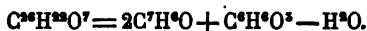
Lorsqu'on chauffe de l'acide pyrogallique avec de l'aldéhyde ordinaire, en tubes scellés, on obtient une masse vitreuse d'un brun rouge, mais insoluble dans la potasse et n'ayant pas les caractères des matières colorantes du phénol. Mais si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique ou sulfurique au mélange des deux corps et

(1) Voy. *Bulletin de la Société chimique*, t. xvi, p. 336.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 25. — 1872, n° 1.

qu'on chauffe légèrement, il se produit une coloration rouge, qui passe au violet par l'addition d'un alcali. La suite de ces recherches a montré que toutes les aldéhydes se combinent aux phénols, auxquels se rattachent l'acide phtalique et les acides analogues. C'est une réaction générale analogue à la formation des éthers et des sels.

L'essence d'amandes amères, chauffée avec de l'acide pyrogallique, donne comme produit principal une substance résineuse incolore, cristallisable dans l'éther et qui renferme :



En même temps, on obtient un produit d'oxydation rouge, teignant le coton comme la galléine, et se transformant dans le corps incolore par l'action des réducteurs. Le corps $C^{22}H^{22}O^7$ perd de l'hydrogène lorsqu'on le chauffe à 200° , et donne une substance $C^{22}H^{16}O^7$ soluble dans l'alcool, avec une couleur rouge foncé. Chauffé avec de l'alcool, du zinc et de l'acide chlorhydrique, il fixe au contraire H^2 , donnant de petits cristaux incolores, insolubles dans l'alcool et dans l'éther, solubles dans l'acétone, d'où l'eau les précipite sous la forme d'une poudre cristalline blanche.

L'essence d'amandes amères se comporte d'une manière analogue avec la résorcine. Le phénol s'y combine si l'on ajoute peu à peu de l'acide sulfurique concentré au mélange. Le produit s'épaissit et fournit, par la purification, une résine soluble dans l'acide sulfurique concentré, avec une couleur rouge, donnant un corps soluble dans l'eau, probablement un acide sulfoconjugué. Celui-ci prend une belle couleur violette en présence des alcalis, réaction qui rappelle celle de la phtaléine du phénol.

Si l'on ajoute de l'aldéhyde à un mélange d'acide sulfurique concentré et de phénol, la masse s'épaissit et donne par l'addition d'eau une substance blanche, ressemblant à un mastic, soluble dans la potasse avec une belle coloration violette.

De l'aldéhydammoniaque, dissoute dans l'acide chlorhydrique et ajoutée à un mélange d'acide pyrogallique et d'acide sulfurique, donne une substance soluble dans l'eau bouillante. Lorsqu'on chauffe de l'aldéhyde avec de l'acide chlorhydrique et de l'acide pyrogallique, on obtient un corps rouge. Le chloral se comporte comme l'aldéhyde.

Le *furfurol*, mélangé avec de la résorcine ou de l'acide pyrogallique, donne, par l'addition d'une goutte d'acide chlorhydrique,

une belle substance d'un bleu indigo, que l'eau dissout avec une couleur verte et que l'acide chlorhydrique reprécipite en flocons bleus. Cette réaction rappelle celle de la chlorophylle, qui probablement appartient à ce groupe de composés. Le phénol se comporte de même.

L'hydrure de salicyle se distingue par la facilité avec laquelle il donne des combinaisons colorées avec les phénols. L'acide pyromémoïque se comporte aussi comme l'aldéhyde.

Recherches sur l'acide abiétique, par M. Rich. Maly (1).

Divers auteurs ont trouvé dans la colophane un acide $C^{10}H^{16}O^2$, l'acide sylvique ou acide pimérique de Laurent; M. Maly a obtenu un autre acide, auquel il a assigné la formule $C^{14}H^{24}O^2$, et l'a nommé acide abiétique (2). Depuis, M. J. Duvernoy a publié de nouvelles recherches sur l'acide pimérique $C^{10}H^{16}O^2$ retiré du galipot français (3), et Strecker a cru pouvoir conclure de la comparaison de ces recherches, avec celles de M. Maly et des autres auteurs, que l'acide abiétique est identique avec l'acide pimérique. L'auteur maintient ses premières conclusions et les appuie sur de nouvelles analyses des sels d'argent, de baryum et de zinc, qui toutes conduisent à la formule $C^{14}H^{24}O^2$ pour l'acide abiétique bibasique, plutôt qu'à celle donnée pour les acides sylvique et pimérique $C^{10}H^{16}O^2$. Néanmoins, l'auteur admet que la colophane contient, quoique en petite quantité, un acide ayant cette composition.

CHIMIE APPLIQUÉE:

Sur le fer brûlé et cristallisé, par M. H. Caron (4).

Lorsqu'une barre de fer de bonne qualité, nerveuse et résistante, a été portée au blanc soudant, et qu'on la laisse refroidir à l'air sans la marteler, on obtient un métal, fragile à chaud comme à

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXI, p. 115. — Janvier 1872.

(2) *Répertoire de chimie pure*, t. IV, p. 443, et *Bulletin de la Société chimique*. Nouvelle série, t. I, p. 380; t. III, p. 297, et t. IV, p. 143.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. XI, p. 493.

(4) *Comptes rendus*, p. LXXIV, p. 662. — 1872.

froid, dont la cassure est cristalline. On dit que ce métal est brûlé, et il est généralement admis que ce métal a absorbé de l'oxygène.

M. Caron, ayant pris une barre de fer et l'ayant coupée en fragments, a soumis les uns au blanc soudant et a porté les autres au rouge dans un courant soit d'azote, soit d'hydrogène. Tous ces morceaux étaient brûlés; par conséquent, il est rationnel de penser que la détérioration du métal est due simplement à l'action de la chaleur qui a modifié sa constitution moléculaire.

L'auteur rappelle ensuite qu'il n'est pas prouvé que les vibrations rendent le fer cristallin et cassant, et qu'il est établi, par les expériences de feu M. de Senarmont et de M. Le Chatelier, que les ruptures d'essieux peuvent toujours s'expliquer, soit par la mauvaise forme des pièces, soit par la mauvaise qualité du fer.

Quant à cette autre opinion que le fer deviendrait cristallin et cassant sous l'influence du froid, elle n'est pas mieux justifiée. Plusieurs morceaux de bon fer ont été exposés, pendant plus de quatre mois, à des températures variant entre 0° et 18°; d'autres sont restés à l'air, pendant les grands froids de l'hiver. Tous ces échantillons se sont comportés, sous le rapport de la résistance, comme la barre originale, et n'étaient nullement cristallisés.

**Expériences sur le grillage des blendes argentifères,
par M. SIMONNET (1).**

L'auteur a fait ces expériences sur les blendes de Pontpéan qui, comme l'avaient démontré MM. Malagutti et Durocher, contiennent des quantités d'argent beaucoup plus considérables que les galènes de même provenance. Les recherches sur les minerais crus étant restées sans résultats, le grillage a paru indispensable. Mais la chloruration, point de départ de presque tous les procédés de désargentation usités, n'est pas possible en présence des sulfures qui donnent lieu à une double décomposition avec le chlorure dissous. Ce grillage est fort difficile et demande une température voisine du rouge vif. A cette température, la perte en métal précieux, due à la volatilisation, peut aller jusqu'à 60 % de la teneur totale.

L'auteur a cherché, en supposant que la volatilisation de l'argent ne se fit pas à l'état de corps simple, à détruire la combinaison volatile quelle qu'elle fût, par l'emploi de la chaux, base forte, comme l'est l'oxyde d'argent. Dans ces conditions, en mélangeant

(1) *Ann. des Mines*, 6^e série, t. XVII, p. 27. — 1870.

la blende avec le calcaire, en proportion suffisante, et grillant à basse température, avec coup de feu final au blanc ou bien à une température soutenue, il n'y eut pas la moindre perte en métal précieux. Il n'y eut pas non plus de perte d'argent par la réduction pour zinc de la blende ainsi grillée; et même, dans ce cas, on reconnut qu'invariablement le bouton d'argent était plus fort que celui que rendait à l'essai direct même quantité de minerai grillé ou même de minerai cru.

Le blanc de Meudon et l'argile donnent une préservation complète. Le fer, la fonte, le charbon sont sans action.

Pour séparer les composés calciques des minerais, on employa des substances de calibre différent. On mélangea des calcaires en grains aux blendes pulvérulentes. En tamisant, de manière à séparer assez exactement les deux produits, on reconnut ce fait imprévu et remarquable : le minerai ne renfermait plus trace d'argent, et ce métal s'était entièrement porté sur le calcaire. Le nouveau produit argentifère renfermait de la chaux libre, du sulfate, de l'oxysulfure, ou sulfure de calcium, et une partie du plomb associé à la blende. Il devait être d'une désargentation difficile et n'était guère traitable que dans des usines à plomb fondant des minerais siliceux.

On essaya alors le carbonate de soude : 5 % de cristaux de soude suffisent pour une préservation complète de l'argent. On peut, dans ces conditions, chlorurer directement dans le four de grillage. Il y a alors perte d'un peu de chlorure d'argent à cause de la température élevée. Mais en projetant le minerai rouge à sa sortie du four de grillage dans de l'eau tenant 5 % du poids du minerai de sel marin ou quantité analogue d'acide chlorhydrique, on chlorure la majeure partie du plomb et de l'argent. On arrive au même résultat en chauffant le minerai imbibé d'eau salée dans une cornue coulante.

Dans tous les cas, il est nécessaire de griller le plus complètement possible. 1 ou 2 % de sulfure font perdre une forte proportion d'argent qui reste avec les résidus.

Étude sur les densités de l'acide chlorhydrique,
par **M. KOLB** (1).

On remarque des différences notables dans les tables de densité dressées par Davy et par Ure. L'auteur a repris l'étude de ces den-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 737.

sités à 0° et à 15°. Cette différence de température est d'une grande importance : ainsi un acide marquant 22°B contiendra 35,7 ou 34,1 pour 100, suivant qu'on a opéré à 0° ou à 15°, ce qui constitue une différence de 4,5 pour 100 dans la richesse de gaz dissous.

La table suivante indique les résultats obtenus par l'auteur. Elle correspond à une courbe qui, depuis l'origine jusqu'à la densité 1,190, est une ligne droite. L'auteur a dressé par interpolation une table répondant aux exigences de l'industrie. Dans le commerce, on adopte pour type tantôt l'acide à 20°, tantôt à 21°, tantôt enfin celui à 22°. Ces trois types figurent dans la table :

Degré aréométrique.	Densité.	100 p. contiennent à 0°		100 p. contiennent, à 15°.		
		HCl.	HCl.	Acide à 20°.	Acide à 21°.	Acide à 22°.
1	1,007	1,4	1,5	4,7	4,4	4,2
2	1,014	2,7	2,9	9,0	8,6	8,1
3	1,022	4,2	4,5	14,1	13,3	12,6
4	1,029	5,5	5,8	18,1	17,1	16,2
5	1,036	6,9	7,3	22,8	21,5	20,4
6	1,044	8,4	8,9	27,8	26,2	24,9
7	1,052	9,9	10,4	32,6	30,7	29,1
8	1,060	11,4	12,0	37,6	35,4	33,6
9	1,067	12,7	13,4	41,9	39,5	37,5
10	1,075	14,2	15,0	46,9	44,2	42,1
11	1,083	15,7	16,5	51,6	48,7	46,2
12	1,091	17,2	18,1	56,7	53,4	50,7
13	1,100	18,9	19,9	62,3	58,7	55,7
14	1,108	20,4	21,5	67,3	63,4	60,2
15	1,116	21,9	23,1	72,3	68,1	64,7
16	1,125	23,6	24,8	77,6	73,2	69,4
17	1,134	25,2	26,6	83,3	78,5	74,5
18	1,143	27,0	28,4	88,9	83,8	79,5
19	1,152	28,7	30,2	94,5	89,0	84,6
19,5	1,157	29,7	31,2	97,7	92,0	87,4
20	1,161	30,4	32,0	100,0	94,4	89,6
20,5	1,166	31,4	33,0	103,3	97,3	92,4
21	1,171	32,3	33,9	106,1	100,0	94,9
21,5	1,175	33,0	34,7	108,6	102,4	97,2
22	1,180	34,1	35,7	111,7	105,3	100,0
22,5	1,185	35,1	36,8	115,2	108,6	103,0
23	1,190	36,1	37,9	118,6	111,8	106,1
23,5	1,195	37,1	39,0	122,0	115,0	109,2
24	1,199	38,0	39,8	124,6	117,4	111,4
24,5	1,205	39,1	41,2	130,0	121,5	115,4
25	1,210	40,2	42,4	132,7	125,0	109,0
25,2	1,212	41,7	42,9	134,3	126,6	120,1

Sur la contraction des solutions de sucre de canne au moment de l'inversion, et sur un nouveau procédé saccharimétrique (1).

Graham a constaté l'augmentation de densité d'une solution de sucre de canne au moment de l'inversion, mais cette observation n'a été accompagnée d'aucune mesure.

L'appareil dont s'est servi M. Chancel pour mesurer cette contraction se compose d'un matras de 50 à 100 centimètres cubes, auquel est soudé un tube d'environ 20 centimètres de longueur, et de 1 à 2 millimètres de diamètre. Ce tube, calibré avec soin, divisé en parties d'égale capacité, se termine à son extrémité supérieure par un cylindre de 12 à 15 millimètres de diamètre servant d'entonnoir, et assez long pour être scellé à plusieurs reprises. On a déterminé dans la glace fondante la capacité totale jusqu'au zéro de la graduation et la valeur des divisions de l'échelle.

On a provoqué l'inversion du sucre au moyen de l'acide sulfurique. La contraction a été déterminée comme il suit :

Le sucre de canne, exactement pesé, est dissous dans une quantité d'eau suffisante. La solution est introduite dans l'appareil, refroidie à 0°, puis additionnée d'acide ; on achève ensuite de remplir le tube avec de l'eau pure en agitant la liqueur.

L'appareil est alors maintenu dans la glace fondante jusqu'à ce que le volume reste constant ; l'inversion n'a pas lieu à cette température. On scelle le tube à la lampe et on l'expose pendant huit à dix minutes au bain-marie, puis on laisse refroidir, en maintenant chaude la chambre supérieure pour éviter toute condensation de vapeur. La solution étant alors ramenée à la température de la glace fondante, on note de nouveau le volume.

La liqueur doit rester incolore. La contraction observée augmente avec la quantité de sucre sans lui être proportionnelle.

Il faut de nouveau remplir l'appareil à 0° avec des solutions contenant des quantités de sucre de canne égales à celles sur lesquelles on a déjà opéré, mais exemptes d'acide sulfurique. Une pesée donne alors la densité et la richesse, en centièmes, de la solution de sucre. D'un autre côté, la valeur de la contraction fait connaître le volume à 0° après l'inversion, et permet de calculer la densité de la solution de sucre interverti. On aura la proportion centésimale de

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 376. — 1872.

ce sucre en multipliant le poids correspondant de sucre de canne par $\frac{1}{18}$.

L'auteur donne ensuite deux tables. L'une fait voir que les densités sont très-voisines pour des solutions de sucre de canne et de sucre interverti de même richesse; l'autre donne la contraction, ainsi que le volume à 0°, après l'inversion, d'une solution de sucre de canne suivant sa richesse, son volume à 0° avant l'inversion étant pris pour unité.

Ces résultats montrent que la diminution de volume qu'éprouve une solution de sucre de canne, par le fait de l'inversion, est considérable, et qu'elle est, par conséquent, susceptible d'être déterminée avec certitude. Dès lors, la mesure de la contraction peut servir à doser la quantité de sucre de canne que contient la solution proposée. L'auteur espère arriver à disposer un appareil basé sur ce principe, assez simple pour qu'il puisse être employé avec avantage dans certains cas où les procédés actuels sont d'un usage difficile.

Sur les verres de baryte, par M. BENRATH (1).

La baryte donne aux verres des propriétés qui les rapprochent du cristal; ils ont une grande densité, un grand pouvoir réfringent et sont moins sujets à s'enfumer et à être altérés par les actions mécaniques et chimiques.

Un mélange de :

Sable.....	180 parties.
Carbonate de baryte.....	98 —
Carbonate de soude.....	53 —
Bicarbonate de potasse.....	100 —

qui correspond à la formule RO.2SiO^2 et à :

Silice.....	55,98
Baryte.....	21,85
Alcalis.....	22,17

a donné après fusion un verre d'une dureté moyenne et d'un grand éclat. Sa densité était de 2,875. Pulvérisé et bouilli avec de l'eau, ce verre a perdu rapidement sa transparence, ce qui montre qu'il serait altéré par l'air humide.

Dans l'essai suivant, l'auteur a fait un mélange de façon à se

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCII, p. 422.

rapprocher de la composition répondant à la formule $\text{RO},3\text{SiO}^2$ qui est celle des verres à vitre ordinaire. On a pris :

Sable.....	300 part.,	ce qui correspond en % à Silice. .	57,0
Carbonate de baryte.	200	"	Baryte. 29,5
Soude à 90 p. 100...	135	"	Soude. 13,5

La masse est facilement fusible, le produit fondu est homogène et tout à fait limpide. D'après l'analyse du verre, on a trouvé qu'il manque 18,12 % de silice pour répondre à la formule $\text{RO},3\text{SiO}^2$, de sorte que le verre était basique.

L'essai suivant a été fait de façon à avoir un verre moins basique et on s'est servi de sulfates :

Sable.....	1000	} ce qui correspond à :	{ Silice.....	58,62
Sulfate de baryte...	785		{ Baryte.....	30,42
Sulfate de soude...	435		{ Soude.....	11,14
Charbon de bois...	80			

La fusion, comme toujours quand on emploie les sulfates, a été plus lente qu'avec les carbonates. Le verre obtenu est assez fusible, il est au commencement de la fusion légèrement coloré par des sulfures métalliques, mais cette coloration disparaît par la suite. Après refroidissement, ce verre était homogène, assez limpide, légèrement bleuâtre, d'un bel éclat et d'une dureté moyenne; sa densité est de 2,961.

L'auteur a fait les deux essais suivants, analogues à ceux que nous venons de citer, mais où la soude est remplacée par la potasse.

Les mixtions se composent de :

I			II	
{ Sable.....	1000		1000	
{ Sulfate de baryte....	785		755	
{ Potasse à 90°.....	465	Sulfate de potasse	400	
{ Charbon de bois.....	40		66	

ce qui correspond pour la composition du verre à :

	I	II
Silice.....	55,56	58,44
Baryte.....	28,61	28,94
Potasse.....	15,83	12,62

Ces mixtions fondent facilement, II un peu plus difficilement que I, et donnent des verres homogènes limpides, d'une dureté moyenne, d'un très-bel éclat, et qui au rouge se laissent bien souffler. I était légèrement coloré par des sulfures; II était un peu bleuâtre.

Les verres alcalino-barytiques, correspondant par leur composition aux verres alcalino-calciques, s'obtiennent donc très-facilement aussi bien avec les carbonates qu'avec les sulfates. Ils sont même supérieurs aux verres alcalino-calciques : ils sont plus denses, d'une fusibilité plus grande, ont un grand éclat, et comme résistance aux agents chimiques, ils se placent entre un bon verre à la chaux et le cristal.

Quand on dépasse la quantité de baryte indiquée précédemment, on arrive à des verres presque infusibles et qui se dévitrifient, c'est ce qui arrive au verre obtenu avec la mixtion suivante :

Sable.	1000 parties, ce qui correspond à :	Silice. .	59,0
Sulfate de baryte..	875	"	Baryte. 33,9
Sulfate de soude..	270	"	Soude . 7,1
Charbon.	67		

Ce mélange répond à la formule :



Ce verre se sépare en deux couches par le refroidissement; la supérieure est dévitriifiée et correspond à la formule



L'inférieure était un très-beau verre d'une belle transparence; L'analyse a donné pour :

	La couche transparente.	La couche dévitriifiée.
Silice	59,04	62,69
Baryte	32,90	30,86
Soude.....	8,06	6,45

L'auteur a étudié ensuite dans quelles limites on pouvait faire varier la silice. Une mixtion répondant à la formule :



a donné par refroidissement brusque un beau verre; mais en laissant la température s'abaisser lentement, il y a commencement de dévitrifification.

Pour la baryte comme pour la chaux, dès qu'on arrive à la composition $2\text{RO}, 7\text{SiO}^2$, ou même $\text{RO}, 4\text{SiO}^2$, il y a dévitrifification très-facile.

L'auteur a essayé de faire des verres barytico-calciques sans alcalis : les verres alcalins peuvent être de la formule $\text{RO}, 3\text{SiO}^2$; mais pour ces verres à bases terreuses, on ne peut dépasser $\text{RO}, 2\text{SiO}^2$.

La mixtion :

Sable.....	1000
Marbre.....	265
Carbonate de baryte..	1455

fond très-facilement et donne un verre transparent incolore d'un grand éclat, de dureté moyenne et d'une densité $= 3,519$ égale à celle du cristal le plus lourd. Il résiste mal à l'eau et aux agents chimiques.

Un mélange répondant à la formule $\text{BaO}, \text{CaO}, 6\text{SiO}_2$, ne donne plus qu'une fritte à peine vitrifiée.

Couleurs d'aniline à l'iode, par M. H. GÉOTHE (1).

Violet lumière. On sait que par l'action de l'iodure d'éthyle ou de méthyle sur la fuchsine, on obtient simultanément du vert et du violet. Le vert est un produit secondaire provenant d'une action plus avancée de l'iodure d'éthyle, et doit se faire sous pression. Le violet peut se produire sans mélange de vert, en opérant sans pression, comme il va être indiqué.

L'appareil qu'on emploie est une chaudière en fonte à double fond, qu'on peut chauffer à la vapeur; le couvercle porte deux orifices garnis de tubes de verre, reliés aux extrémités d'un serpentín par un jeu de robinets; on peut faire de ce serpentín un cohobateur ou un simple appareil à distiller; de plus, il se trouve un petit orifice qui laisse passer un thermomètre. Une opération exige par chaudière :

40 kilogr.	de fuchsine aussi pure que possible;
30 —	de soude caustique en morceaux;
120 —	d'iodure d'éthyle.

On met dans la chaudière la fuchsine avec la moitié de la soude et un peu d'alcool, on agite de façon à faire du tout une bouillie homogène, puis on ajoute la moitié de l'iodure d'éthyle; on fixe le couvercle en le lutant convenablement, et on met le serpentín en cohobateur; on chauffe jusqu'à l'ébullition de l'iodure pendant six heures, alors on introduit la seconde moitié de l'iodure d'éthyle et on chauffe de six à huit heures. Après ce temps on change les robinets, de façon à faire du serpentín un simple appareil distillatoire, et on distille l'excès d'iodure d'éthyle.

(1) *Chemisches Centralblatt* [3], t. III, p. 25. — Janvier 1872.

On sort alors la matière pâteuse de la chaudière et on la fait bouillir avec une solution concentrée de soude.

Les eaux provenant de ce traitement contiennent l'iode à l'état d'iodure de sodium. Le gâteau restant est d'un violet magnifique : c'est de la rosaniline triéthylque.

Ce violet est insoluble dans l'eau; on le rend soluble en le combinant à un acide. On dissout le gâteau dans 20 kilogr. d'acide sulfurique, étendu de 20 kilogr. d'eau, puis on précipite la matière violette par la soude. On lave le précipité à l'eau froide, on le dissout dans l'eau bouillante, on filtre, et dans la liqueur filtrée on précipite la matière colorante à l'aide du sel marin.

Violet Poirrier. Le procédé de M. Poirrier a l'avantage d'éviter l'emploi de l'iode, dont le prix est très-élevé. Ce violet est de la rosaniline triméthylée. Au lieu de prendre la rosaniline et de la méthyler, on fait dans ce procédé agir sur l'aniline triméthylée les oxydants, qui fournissent ainsi la rosaniline triméthylée.

La triméthylaniline se fait en vase clos, en chauffant un mélange d'esprit de bois et de nitrate d'aniline.

Emploi de l'oxyde d'étain comme mordant,
par M. E. MULLER (1).

On traite le coton par un bain d'eau bouillante, légèrement alcalin, et on le met ensuite dans un bain tiède de permanganate de potasse, on le laisse jusqu'à ce que les fibres aient pris une couleur brun foncé. On rince et lave à l'eau courante, puis on traite le coton par un bain tiède de chlorure d'étain jusqu'à décoloration complète; il se dépose ainsi de l'oxyde d'étain dans les fibres. On obtient le même résultat en employant, au lieu du permanganate de potasse, le sulfate de fer, puis traitant par l'eau de chaux. On peut encore plonger le coton dans un bain formé du mélange d'une solution de sulfate de fer et de chlorate de potasse. Il se dépose ainsi dans les fibres de l'oxyde de fer, qui donne par le bain de chlorure d'étain, du chlorure de fer soluble et de l'oxyde d'étain qui se dépose sur la fibre. Le coton, par ce procédé, ne devient pas blanc; il faut le tordre, le laver, puis le traiter à chaud par une solution étendue de silicate de soude et savonner. Les fibres, ainsi préparées, sont prêtes pour la teinture.

(1) *Chemisches Centralblatt* [3], t. III, p. 41. — Janvier 1872.

Apprêt brillant, par M. C. PUCHER (1).

On délaye avec soin, dans 3 kil. d'eau froide, 500 gr. de farine de froment, de manière à obtenir une bouillie bien homogène. On y ajoute ensuite, en agitant continuellement, 30 gr. d'ammoniaque ordinaire du commerce. La masse prend alors une teinte jaunâtre et se gonfle considérablement. On l'étend alors de 2^k,500 d'eau froide, puis on la porte à l'ébullition en remuant continuellement.

On peut remplacer l'ammoniaque par la soude caustique du commerce. Dans ce cas, on prend 15 gr. de soude, dissoute dans 8 parties d'eau, pour 500 gr. de farine. Sous l'influence de l'ammoniaque ou de la soude, le gluten de la farine se dissout plus facilement, et, après sa dessiccation, la pâte se trouve plus souple que celle qui provient de l'emploi de l'amidon pur.

Emploi des couleurs d'aniline dans la chapellerie (2).

On peut teindre directement, sans difficulté, le feutre en couleurs d'aniline; l'opération qui exige le plus de soins consiste à teindre les poils d'une façon uniforme.

Les couleurs d'aniline employées doivent être solubles dans l'eau bouillante. La solution préparée est versée dans une chaudière dont l'eau est portée à environ 35°. On agite, et, lorsque la solution est complète, on y introduit le poil renfermé dans un panier fermé. On élève alors graduellement la température jusqu'à 80°, et on laisse en contact jusqu'à complet épuisement de la couleur.

Les poils sont extraits du bain à ce moment, et, après qu'ils sont refroidis, on ouvre les tas et on examine le degré de pénétration. S'il y a des couches ou des masses insuffisamment colorées, on ajoute au bain primitif le restant de la teinture mise de côté, et on donne un second bain en ayant soin de le porter, à la fin de l'opération, presque à l'ébullition. Les bains sont acidulés par l'acide sulfurique.

Les couleurs d'aniline peuvent s'associer à l'indigo, l'orseille, le campêche, etc.

(1) *Moniteur des produits chimiques.*

(2) *Moniteur de la chapellerie.*

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

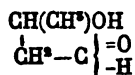
SÉANCE DU 5 AVRIL.

Présidence de M. Lauth.

Sont nommés membres résidants : M. LÉON PRUNIER, pharmacien en chef de l'hôpital de Lourcine; M. TOMMASI, élève au laboratoire de la Sorbonne; M. RADOMINSKY, élève de l'École des Mines; M. RICHER, externe des hôpitaux.

M. BOUISSY, pharmacien à Saint-Denis-des-Iles (Gironde), est nommé membre non résidant.

M. WURTZ décrit, pour prendre date, un nouveau dérivé de l'aldéhyde résultant d'une condensation, et qui se produit lorsqu'on abandonne à lui-même pendant quinze jours un mélange d'eau, d'aldéhyde et d'acide chlorhydrique, fait à une basse température, neutralisant ensuite par du carbonate de soude et agitant avec de l'éther. Celui-ci abandonne le nouveau corps, par l'évaporation, à l'état d'une masse sirupeuse, très-épaisse et transparente, soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Sa composition est représentée par la formule $C^4H^5O^3$. C'est en même temps un alcool et une aldéhyde. Il réduit le nitrate d'argent et donne un acétate : $C^4H^7O^3(C^2H^3O)$, bouillant dans le vide entre 90 et 95°. La formule



rend compte de la double fonction de ce nouveau dérivé. Ce corps, qui dans le vide distille à 95-105°, se décompose, lorsqu'on le distille sous la pression ordinaire, en eau et aldéhyde crotonique : C^4H^6O . Ce n'est pourtant pas un hydrate d'aldéhyde crotonique.

M. HENNINGER communique le résultat de ses recherches, entreprises avec M. Vogt, sur la synthèse de l'orcine. Ce composé se produit, en même temps que de l'acide salicylique et du crésylol,

par l'action de la potasse en fusion sur le chlorocréylsulfite de potassium : C^7H^4Cl, SO^2K . L'orcine se forme en vertu de l'équation principale :



L'identité de l'orcine ainsi obtenue avec l'orcine des lichens a été constatée par l'étude de la forme cristalline, de l'eau de cristallisation, du point de fusion, etc. Elle produit les mêmes réactions colorées.

M. G. DAREMBERG expose quelques faits de combustions incomplètes opérées dans l'organisme. Il les a étudiées dans les maladies du cœur avec gêne respiratoire et dans la période de défervescence des affections aiguës. La quantité d'acide urique contenu dans les urines augmente, tandis que celle de l'urée diminue.

M. de CLERMONT communique une note de M. PRUD'HOMME relative à la solubilité de l'oxyde de cuivre dans la potasse, en présence de l'oxyde de chrome, et sur la solubilité de ce dernier dans l'ammoniaque, en présence de l'oxyde de cuivre.

M. BOURGOIN rappelle ses expériences sur l'électrolyse des acides et en fait ressortir le fait principal : la non-décomposition de l'eau elle-même.

M. WILLM communique une note de M. FAUSTO SESTINI sur différents faits relatifs au sulfure de carbone, à sa solubilité dans l'eau, à sa réaction sur les hydrates alcalino-terreux et à sa recherche qualitative.

M. FRIEDEL annonce qu'il a réussi à transformer l'iodure de silicium en éther silicique par son action à 100° sur l'éther ordinaire, d'après l'équation :



M. CLÈVE, de Stockholm, envoie une quatrième note sur les bases du platine.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

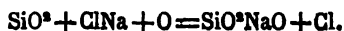
De la fabrication industrielle du chlore, par MM. Félix DE LALANDE et Maurice PRUD'HOMME.

La réaction de l'anhydride sulfurique, mélangé d'oxygène ou d'air, sur les chlorures alcalins chauffés, qui a donné lieu à un brevet

anglais de M. Deacon pour la fabrication du chlore et du sulfate de soude, nous a conduits à essayer de généraliser ce procédé.

Nos essais ont surtout porté sur les acides silicique, borique, stannique, phosphorique et sur l'alumine.

En mélangeant un de ces corps, la silice, par exemple, avec un chlorure alcalin, alcalino-terreux ou terreux, chauffant le mélange au rouge et le soumettant à l'action d'un courant d'oxygène ou d'air sec, on obtient un dégagement de chlore et il se forme un silicate de la base du chlorure :



L'oxygène déplace donc le chlore des chlorures, au rouge et en présence d'un acide capable de s'unir à la base ainsi formée.

Les chlorures *seuls* chauffés au rouge dans un courant d'oxygène (le chlorure de calcium, par exemple) ne dégagent point de chlore.

En faisant passer sur le mélange de silice et de chlorure, à la fois de l'oxygène et de l'acide chlorhydrique, ce dernier régénère à chaque instant le chlorure en décomposant le silicate :



On a ainsi une production *continue* de chlore.

Au lieu de partir d'un mélange de chlorure et de silice, on peut prendre le silicate du métal que renferme le chlorure ou un mélange de silice et de l'oxyde de ce métal (silice et chaux).

La réaction analogue se produisant également avec les autres acides mentionnés, nous croyons pouvoir en induire qu'elle est générale.

La vapeur d'eau formée dans la phase de la réaction :



donne lieu à deux actions secondaires :

1° Le chlore décompose l'eau au rouge :



2° La vapeur d'eau décompose les chlorures au rouge :



Il est probable que, dans ces conditions, il existe un état d'équilibre entre les quantités de chlore, de vapeur d'eau et d'acide chlorhydrique sortant de l'appareil, ou bien une limite maximum du

rapport entre le chlore produit et l'acide chlorhydrique sortant de l'appareil.

Cette limite maximum sera donc d'autant plus élevée que la température nécessaire à la réaction sera plus faible.

Une partie de nos essais avaient été faits en imbibant, avec les diverses substances, des fragments de pierre ponce : nous avons voulu essayer si la pierre ponce seule, qui est un silicate complexe rentrant dans la série des corps que nous avons indiqués, donnerait lieu à un résultat. Nous avons reconnu qu'on obtient un dégagement de chlore comparable à celui obtenu avec les autres corps, notamment avec la silice et la chaux, l'acide borique et la chaux, l'acide stannique et la chaux, l'alumine et le chlorure de sodium, avec les os calcinés, etc....

Ce résultat, qu'on obtient également avec la brique en fragments, pouvait être dû à la porosité de la substance. Mais, dans les mêmes conditions, la terre de pipe (silicate d'alumine), corps éminemment poreux, n'a pas donné lieu à une réaction sensible. Il est donc probable que l'acide chlorhydrique transforme la surface de la pierre ponce en un mélange de silice et de chlorures.

Nous avons comparé la production du chlore dans ces expériences avec le résultat obtenu en employant les briques imbibées de sulfate de cuivre (brevet Deacon). La quantité de chlore obtenue est analogue dans les deux cas. Seulement la température de réaction est plus faible avec le sulfate de cuivre.

L'imperfection de nos appareils ne nous a pas permis de déterminer les quantités respectives de chlore, d'acide chlorhydrique et de vapeur d'eau contenus dans les gaz sortant de l'appareil, non plus que les températures exactes auxquelles les réactions se produisent.

Ces expériences ont été faites au laboratoire de M. Schützenberger, à la Sorbonne.

Sur quelques faits d'oxydations incomplètes qui se passent dans l'organisme, par M. Georges DABENBERG.

La théorie faisait prévoir que dans les affections où les fonctions de la respiration, c'est-à-dire de l'hématose, étaient troublées, on devait trouver une augmentation des produits de combustion incomplète au détriment de l'urée.

Nous avons étudié ces phénomènes dans la période d'asystolie

des affections cardiaques, pendant laquelle, le cœur n'ayant plus la force de chasser tout le sang qu'il reçoit, il se fait une stase dans les vaisseaux du poumon, ce qui gêne considérablement l'échange des gaz.

Nos recherches ont porté sur 31 cas de maladies du cœur avec gêne respiratoire, sans albuminurie. Dans tous ces cas, l'acide urique avait augmenté, ainsi que les autres produits d'oxydation incomplète dosés par leur azote, tandis que l'urée avait diminué. Nous ne citerons que les deux cas extrêmes qui sont présentés à notre observation. Ces nombres expriment les quantités excrétées en vingt-quatre heures :

Urée.	Acide urique.
18 ^{gr.}	2 ^{gr.} 3
2 ^{gr.} 47	8 ^{gr.} 42

Les autres analyses ont donné des chiffres intermédiaires à ces deux résultats.

Quand, par un traitement approprié, les fonctions respiratoires furent modifiées, nous avons vu rapidement l'urée augmenter et l'acide urique diminuer, sans cependant rentrer complètement à l'état normal.

En outre, une cinquantaine d'analyses nous ont fait voir que, dans la période de défervescence et de convalescence des maladies aiguës fébriles, les produits de combustion incomplète augmentent, tandis que l'urée, qui le plus souvent avait augmenté pendant la période fébrile (1), diminue considérablement, et que l'acide urique et les matières similaires augmentent dans la même proportion, dès que le thermomètre placé sous l'aisselle du malade tombe de 40° à 38° ou 37°,5. C'est alors qu'il se forme des dépôts d'acide urique, quand la quantité d'urine excrétée en vingt-quatre heures, loin de diminuer, s'accroît au contraire.

Pour les dosages d'urée, nous avons suivi le procédé de Lecomte avec l'hypochlorite de soude. — Pour les dosages de l'azote total, nous avons employé la méthode de Voit et Seegen avec la chaux sodée et une solution titrée d'acide sulfurique. — Les dosages d'acide urique ont été pratiqués avec l'acide chlorhydrique, en prenant les précautions indiquées par MM. Neubauer et Vogel.

(1) Je ne dis pas toujours; en effet, lorsque dans une maladie aiguë une grande partie de la surface pulmonaire est devenue impropre à la respiration, à la suite d'une altération pathologique, les combustions sont entravées, et l'urée peut diminuer, ou au moins ne pas augmenter.

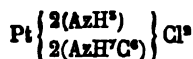
Les analyses ont été faites au laboratoire de M. Wurtz, à l'École de médecine, et les malades ont été traités dans le service de M. Hérard, à l'Hôtel-Dieu.

Sur les bases ammoniacales du platine,
par M. P. F. CLÉVE (4^e partie) (1).

BASES CONTENANT DE L'AMMONIAQUE ET DES BASES ORGANIQUES.

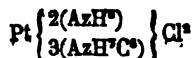
1. Dérivés de platosémidiamine, contenant de l'aniline.

Lorsqu'on chauffe dans un tube scellé le chlorure de platosémidiamine avec un excès d'aniline mélangée d'alcool faible, on obtient des matières colorées et une poudre blanche cristalline qu'on lave à l'alcool. Ce dernier produit a pour formule :



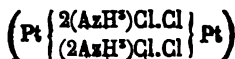
	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	39,76	40,48
Chlore.....	14,81	14,51
Azote.....	12,16	11,46

Il est très-vraisemblable qu'il existe encore un chlorure de la composition

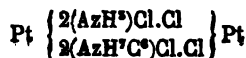


car j'ai obtenu une fois un chlorure dont la composition tenait le milieu entre celle d'un chlorure à 2 mol. et d'un autre à 3 mol. d'aniline.

Le chlorure $\text{Pt} \left\{ \begin{array}{l} 2(\text{AzH}^3) \\ 2(\text{AzH}^7\text{C}^6) \end{array} \right\} \text{Cl}^2$ donne avec le chloroplatinite de potassium un précipité volumineux rosé qui par sa composition correspond au sel vert de Magnus :



La composition de ce sel double s'exprime par la formule



	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	51,82	52,24
Chlore.....	18,51	18,72

(1) Voy. Bulletin de la Société chimique, t. xv, p. 15, et t. xvii, p. 100.

L'azotate $\text{Pt} \left\{ \begin{smallmatrix} 2(\text{AzH}^3) \\ 2(\text{AzH}^3\text{C}^6) \end{smallmatrix} \right\} 2\text{AzO}^3$ a été préparé par l'action de l'aniline sur l'azotite de platosémidiamine. Il cristallise en écailles rhombiques, très-brillantes, qui sont souvent un peu colorées en rose par des matières résineuses. Ce sel est aisément soluble dans l'eau chaude, et la solution concentrée se prend en cristaux par le refroidissement :

	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	35,92	36,52
Azote.....	15,64	15,50

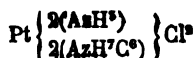
L'oxalate $\text{Pt} \left\{ \begin{smallmatrix} 2(\text{AzH}^3) \\ 2(\text{AzH}^3\text{C}^6) \end{smallmatrix} \right\} \text{C}^2\text{O}^4 + \text{H}^2\text{O}$, obtenu par le sel précédent et l'oxalate d'ammoniaque, est une poudre cristalline, renfermant 37,85 0/0 de platine (calculé 37,77).

Lorsqu'on évapore au bain-marie une solution du chlorure $\text{Pt} \left\{ \begin{smallmatrix} 2(\text{AzH}^3) \\ 2(\text{AzH}^3\text{C}^6) \end{smallmatrix} \right\} \text{Cl}^3$, ou bien la solution produite par l'ébullition de la platosémidiamine avec de l'aniline, de l'eau et un peu d'alcool, on obtient un résidu fortement coloré. Ce résidu, lavé avec de l'alcool, laisse une poudre blanchâtre cristalline, qu'on dissout dans un peu d'eau. La solution dépose des cristaux, qu'on purifie par des cristallisations répétées. Ces cristaux ont pour composition :



	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	49,95	49,99
Chlore.....	17,84	17,92
Azote.....	9,79	10,62
Carbone.....	18,17	18,19
Hydrogène....	3,55	3,29
	99,30	100,00

Ce chlorure correspond au chlorure de platomonodiamine, et s'est formé par la perte d'une molécule d'aniline du chlorure



L'action de l'iodure de potassium sur ce chlorure est fort intéressante ; il se dégage de l'ammoniaque, et il se précipite une poudre jaune de la formule :

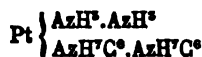


LIBRARY
UNIVERSITY OF
CALIFORNIA

correspondant à l'iodure de platosamine :

	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	34,63	35,23
Carbone.....	13,32	12,18
Hydrogène.....	2,20	1,78

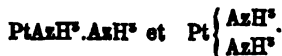
On peut regarder le radical de cet iodure comme dérivé du radical :



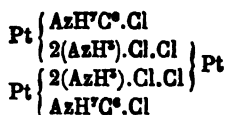
par la perte des deux molécules extérieures AzH^{H} et $\text{AzH}^{\text{H}}\text{C}^{\text{H}}$; de même que la platosamine dérive de la platodiamine par la perte des deux molécules extérieures AzH^{H} .

Le chlorure isomérique $\text{Pt} \left\{ \begin{array}{l} \text{AzH}^{\text{H}}.\text{AzH}^{\text{H}}\text{C}^{\text{H}} \\ \text{AzH}^{\text{H}}.\text{AzH}^{\text{H}}\text{C}^{\text{H}} \end{array} \right\} \text{Cl}^{\text{H}}$, que nous décrivons plus loin, se comporte autrement avec l'iodure de potassium. Il se dégage de l'aniline, et il se forme de l'iodure de platosamine $\text{Pt} \left\{ \begin{array}{l} \text{AzH}^{\text{H}}.\text{I} \\ \text{AzH}^{\text{H}}.\text{I} \end{array} \right.$ par la perte des deux molécules extérieures d'aniline.

Ces faits mettent en évidence la constitution des deux radicaux isomériques :



Le chlorure $\text{Pt} \left\{ \begin{array}{l} 2(\text{AzH}^{\text{H}}) \\ \text{AzH}^{\text{H}}\text{C}^{\text{H}} \end{array} \right\} \text{Cl}^{\text{H}}$ s'unit au protochlorure de platine et forme ainsi le sel double :



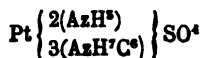
correspondant au chloroplatini $\frac{2}{3}$ de platomonodiamine ou au chlorure brun de *M. Peyrone*.

Ce sel double forme des écailles minces très-brillantes, de couleur chamois, d'un éclat presque métallique :

	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	55,10	55,98
Chlore.....	20,00	20,06
Carbone.....	14,51	13,58
Hydrogène....	2,83	2,45

Lorsqu'on dissout de l'aniline dans une solution bouillante et

concentrée du sulfate de platosémidiamine, on obtient par le refroidissement des cristaux incolores et prismatiques de la formule :

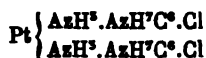


	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	33,56	32,60
Soufre	5,18	5,27
Chlore	33,24	35,59
Hydrogène.....	4,65	4,45

Ce sulfate perd très-facilement une partie de son aniline.

2. Dérivés de la platosamine contenant de l'aniline.

Lorsqu'on chauffe du chlorure de platosamine $\text{Pt}(\text{AzH}^3.\text{Cl})^3$ avec de l'eau, de l'aniline et un peu d'alcool, on obtient une solution, qui dépose par le refroidissement des tables minces et nacrées, très-légères et brillantes. Ce chlorure a pour formule :



	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	41,95	40,48
Chlore	15,08	14,51
Azote	11,97	11,46
Carbone.....	27,48	29,46
Hydrogène	4,41	4,09
	100,39	100,00

Lorsqu'on chauffe ce chlorure avec un peu d'eau régale, on obtient des cristaux jaunes de la forme du chlorure de platinamine. Il donne avec l'iodure de potassium un précipité jaune d'iodure de platosamine $\text{Pt}(\text{AzH}^3.\text{I})^3$, contenant 40,05 p. 100 de platine; la formule exige 40,73.

Le chloroplatinite, $\text{Pt} \left\{ \begin{array}{l} (\text{AzH}^3.\text{AzH}^7\text{C}^6.\text{Cl}.\text{Cl}) \\ (\text{AzH}^3.\text{AzH}^7\text{C}^6.\text{Cl}.\text{Cl}) \end{array} \right\} \text{Pt}$, se précipite à l'instant sous forme d'une poudre cristalline de couleur chamois, très-peu soluble :

	Trouvé.	Calculé.
Platine	52,33	52,24
Chlore	18,87	18,72

L'azotate $\text{Pt} \left\{ \begin{array}{l} (\text{AzH}^3.\text{AzH}^7\text{C}^6) \\ (\text{AzH}^3.\text{AzH}^7\text{C}^6) \end{array} \right\} 3\text{AzO}^3$ cristallise en écailles minces et très-brillantes. On l'a obtenu par l'action de l'aniline sur l'azo-

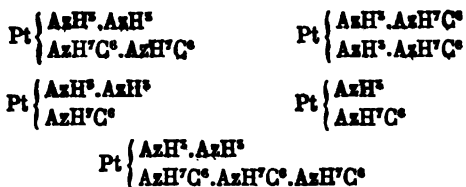
tate de platôsamine. Il est très-soluble dans l'eau chaude, mais peu soluble à froid :

	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	38,70	36,52
Azote	16,34	15,50
Hydrogène	3,59	3,69

Le sulfate $\text{Pt} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{AzH}^3. \text{AzH}^7\text{C}^6 \\ \text{AzH}^3. \text{AzH}^7\text{C}^6 \end{smallmatrix} \right\} \text{SO}^4$ forme des tables minces très-peu colorées.

	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	38,43	38,51
Soufre	6,87	6,23

Tous ces sels contiennent les radicaux :



3. Dérivés de platosémidiamine contenant de l'éthylamine.

Le chlorure $\text{Pt} \left\{ \begin{smallmatrix} 2(\text{AzH}^3) \\ 2(\text{AzH}^7\text{C}^6) \end{smallmatrix} \right\} \text{Cl}^2$ a été obtenu par l'ébullition du chlorure de platosémidiamine avec de l'éthylamine aqueuse. La solution, évaporée au bain-marie et finalement sur l'acide sulfurique, donne une masse cristalline très-soluble.

	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	49,29	50,38
Chlore.....	18,06	18,05

La solution de ce chlorure donne avec le chloroplatinite de potassium un précipité correspondant au chlorure vert de Magnus, auquel il ressemble. Ce sel double est cristallin, d'un beau vert; il est peu soluble.

	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	59,91	59,82
Chlore	21,66	21,44
Azote	8,34	8,46
Carbone	2,96	3,02
Hydrogène.....	6,39	7,26
	99,26	

Je n'ai pas réussi à obtenir d'autres sels du radical $\text{Pt} \left\{ \begin{smallmatrix} 2\text{AzH}^3 \\ 2\text{AzH}^7\text{C}^6 \end{smallmatrix} \right\}$

par l'action de l'éthylamine sur l'azotate et le sulfate de platosémi-diamine. J'ai obtenu seulement des masses visqueuses fortement colorées par du platine métallique.

La solution du chlorure précédent donne avec l'iodure de potassium un précipité jaune :



	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	39,44	38,50
Carbone.....	5,19	4,67
Hydrogène	2,29	1,94

4. Dérivés de platosamine contenant de l'éthylamine.

Le chlorure $\text{Pt} \left\{ \begin{array}{l} \text{AzH}^{\text{H}}. \text{AzH}^{\text{H}}\text{C}^{\text{H}} \\ \text{AzH}^{\text{H}}. \text{AzH}^{\text{H}}\text{C}^{\text{H}} \end{array} \right\}$ s'obtient avec facilité par l'action de l'éthylamine sur le chlorure de platosamine. Ce chlorure est beaucoup moins soluble que son isomère, et cristallise avec facilité en belles aiguilles blanches. Il est peu soluble dans l'eau froide.

	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	50,29	50,38
Chlore.....	18,01	18,05

Sa solution donne avec l'iodure de potassium des écailles blanches et nacrées, probablement $\text{Pt} \left\{ \begin{array}{l} \text{AzH}^{\text{H}}. \text{AzH}^{\text{H}}\text{C}^{\text{H}}. \text{I} \\ \text{AzH}^{\text{H}}. \text{AzH}^{\text{H}}\text{C}^{\text{H}}. \text{I} \end{array} \right\}$

Ces cristaux dégagent, par une ébullition prolongée de leur solution, de l'ammoniaque, et laissent une poudre cristalline jaune, contenant beaucoup d'éthylamine. Cette poudre a donné 37,65 p. 100 de platine, et la formule en exige 36,5. On n'a donc pas obtenu, comme on pouvait s'y attendre, l'iodure de platosamine, probablement parce que l'éthylamine est une base plus forte que l'ammoniaque.

Le chloroplatinite $\text{Pt} \left\{ \begin{array}{l} \text{AzH}^{\text{H}}. \text{AzH}^{\text{H}}\text{C}^{\text{H}}\text{Cl}. \text{Cl} \\ \text{AzH}^{\text{H}}. \text{AzH}^{\text{H}}\text{C}^{\text{H}}\text{Cl}. \text{Cl} \end{array} \right\} \text{Pt}$ ressemble au sel vert de Magnus, et forme des aiguilles vertes et brillantes, très-peu solubles.

	Trouvé.	Calculé.
Platine.....	60,45	59,82
Chlore.....	21,58	21,44

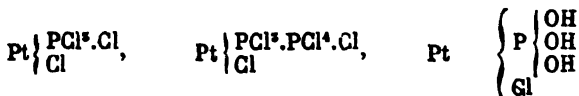
Le sulfate $\text{Pt} \left\{ \begin{array}{l} \text{AzH}^{\text{H}}. \text{AzH}^{\text{H}}\text{C}^{\text{H}} \\ \text{AzH}^{\text{H}}. \text{AzH}^{\text{H}}\text{C}^{\text{H}} \end{array} \right\} \text{SO}^4 + 6\text{H}^{\text{H}}\text{O}$, obtenu par l'ébullition du sulfate de platosamine avec de l'éthylamine, est très-soluble et

cristallise en beaux prismes incolores, qui deviennent anhydres à 100°. Il a été analysé après dessiccation.

	Trouvé.	Calculé.
Platine... ..	47,19	47,37
Soufre.....	8,15	7,65

La théorie simple, que j'ai adoptée pour les combinaisons ammoniacales du platine, en les regardant comme ayant pour radicaux des combinaisons du platine avec l'ammoniaque ou la diammoniaque, peut s'appliquer à toutes les autres combinaisons ammoniacales métalliques. J'ai essayé de donner un aperçu systématique de tous ces corps, connus jusqu'à présent, dans un mémoire qui vient de paraître dans les Transactions de l'Académie des sciences de Stockholm de l'année 1871, et intitulé : *On ammoniacal platinumbases*.

Il existe un grand nombre de composés analogues aux combinaisons ammoniacales envisagées d'après la théorie que j'ai exposée. Je n'en citerai que quelques exemples :



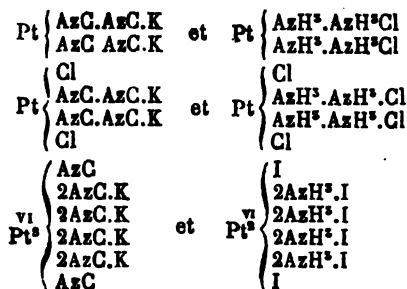
Combinaisons de Schützenberger.



Combinaisons de Schützenberger.



Les cyanures doubles du platine ont aussi beaucoup d'analogie avec les combinaisons ammoniacales, comme l'a déjà fait voir M. Blomstrand. Il suffit de comparer les formules suivantes :



Sur la pyruvine, par M. SCHLAGDENHAUFFEN.

Il existe quatre combinaisons d'acide tartrique et de glycérine. On les obtient en chauffant plus ou moins longtemps le mélange de ces deux corps à des températures variant entre 100 et 140°. Berzelius a découvert le premier acide de la série : l'acide tartroglycérique. M. Desplats, en chauffant parties égales de glycérine et d'acide tartrique pendant cinquante heures en présence d'une certaine quantité d'eau, a découvert un acide bibasique auquel il a donné le nom d'*acide ditartroglycérique*. En portant la température à 140°, il a obtenu un nouveau corps, l'anhydride du précédent; ce nouvel acide ditartroglycérique est monobasique. Enfin, en maintenant la température à 140° et en changeant la proportion du corps, de façon à avoir 20 parties d'acide tartrique et 1 partie de glycérine, il a obtenu de l'acide tritartroglycérique.

En chauffant vers 200° le mélange de glycérine et d'acide tartrique, nous avons obtenu un glycéride auquel nous avons donné le nom de *pyruvine*.

Voici les conditions dans lesquelles se produit ce corps. On chauffe modérément sur un fourneau à gaz 150 parties de glycérine et 150 parties d'acide tartrique, dans un appareil distillatoire, au bain de sable. On augmente graduellement la température pendant trois jours. L'acide tartrique fond dans la glycérine, le mélange jaunit, il distille de l'eau et il se dégage de l'acide carbonique pendant deux jours. Plus tard, le col de la cornue se tapisse de cristaux; il passe dans le récipient un acide libre avec une certaine quantité d'acroléine. A partir de ce moment, la masse de la cornue s'empâte et noircit. Nous n'avons pas poussé plus loin l'action de la chaleur, de crainte d'obtenir une trop grande quantité d'acroléine et d'être incommodé par la présence de ce corps.

Les cristaux qui ont principalement fixé notre attention ont été retirés, exprimés entre du papier et débarrassés de l'acide dont ils étaient imprégnés, par des cristallisations répétées dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Purifiés par ces diverses opérations, le poids des cristaux représentait environ 5 à 7 % du poids de l'acide tartrique employé.

En variant les proportions de glycérine et d'acide tartrique, nous sommes arrivé à des résultats semblables. Ainsi une seconde expérience, faite avec 300 gr. de glycérine et 100 gr. d'acide tartrique, nous a fourni 6 gr. de cristaux impurs. Avec 250 parties de glycé-

rine et 100 d'acide tartrique, nous avons obtenu à peu près le même poids de cristaux. Les diverses phases de la réaction ont toujours été les mêmes : à 170°, il commence à se dégager de l'acide carbonique; entre 170 et 180°, il se dépose des cristaux dans le col de la cornue; au delà de 180°, il se dégage encore des torrents d'acide carbonique, au point de produire parfois une quantité de mousse très-considérable. A 200°, il passe de l'acroléine; à 220°, le mélange de la cornue prend une teinte jaune orange; au delà de 220 et jusqu'à 280°, la masse brunit de plus en plus et se transforme en une pâte épaisse.

Nous n'avons pas examiné le produit fixe restant dans la cornue. Le liquide acide du récipient, traité par l'éther et le chloroforme, fournit une certaine quantité de cristaux, pareils à ceux dont nous venons de parler, et représentant environ le tiers du poids des cristaux du col de la cornue. Il s'ensuit que le rendement total de l'opération fournit 8 à 9 %, du poids de l'acide tartrique employé. Le liquide acide qui passe dans le récipient, en même temps que l'acroléine, renferme sans aucun doute les produits de décomposition de l'acide pyruvique.

La moyenne des trois analyses indique que la formule brute du corps cristallisé est $C^3H^4O^5$. Les expériences qui suivent démontrent que sa formule rationnelle est

$$\left. \begin{array}{l} C^3H^{3.75} \\ H^2 \\ C^3H^3O^3 \end{array} \right\} O^2, \text{ car, avec les réac-}$$

tifs, convenablement choisis, on peut régénérer la glycérine $\left. \begin{array}{l} C^3H^{3.75} \\ H^2 \end{array} \right\} O^2$,

et l'acide pyruvique $\left. \begin{array}{l} C^3H^3O^3 \\ H \end{array} \right\} O^2$.

Ce corps est donc un glycéride. Nous lui donnons le nom de *pyruvine*, pour rappeler que le radical de l'acide pyruvique, produit pyrogéné de l'acide tartrique, entre dans sa composition moléculaire.

La pyruvine est un corps cristallin blanc, sans action sur les papiers réactifs; elle fond à 78° et se concrète à la température du bain-marie sous forme de lames brillantes. Elle bout à 242°. A cette température, le produit en ébullition change de couleur, brunit et devient acide.

L'alcool à 80 centièmes en dissout 15 % à 20°.

La pyruvine se dissout dans 20 parties d'éther à 0° et dans 4 parties d'éther bouillant.

Le sulfure de carbone la dissout moins bien que l'éther, car elle exige 8 parties de ce liquide à 35° et 40 parties à 0° pour s'y dissoudre. C'est le véhicule au moyen duquel on obtient les plus beaux cristaux. La solution de pyruvine dans le sulfure de carbone, évaporée à l'air libre dans un tube d'essai, a déposé des cristaux de 7 centimètres de long.

La benzine n'en dissout que 2 % à 40° et 8 % à 60°.

La solubilité dans l'essence de térébenthine est à peu près la même que dans le sulfure de carbone.

La glycérine dissout la pyruvine moins bien que les autres véhicules, car il faut 15 parties de glycérine pour en dissoudre 1 partie à 60°, 35 parties à 40° et 90 parties à 10°.

Le chloroforme est son meilleur dissolvant.

100 parties de chloroforme en dissolvent				240 parties à 55°
100	»	»	»	220 » 50
100	»	»	»	160 » 40
100	»	»	»	120 » 30
100	»	»	»	80 » 20

L'eau la dissout en la décomposant. Une solution récente de pyruvine dans l'eau ne paraît pas acide au papier; au bout de quelques minutes, la solution aqueuse tache le papier réactif. Après une demi-heure, la réaction rouge est beaucoup plus sensible, et, au bout d'un jour, le papier rougit autant qu'avec l'acide sulfurique ou chlorhydrique étendu; on peut en conclure que l'eau décompose la pyruvine. C'est le véhicule qui nous a servi à la décomposer d'une manière complète et à obtenir de l'acide pyruvique libre et de la glycérine. Après avoir fait bouillir 0^{cc},50 de pyruvine avec 15^{cc} d'eau, et évaporé au bain-marie, nous n'avons plus obtenu de corps cristallisable, mais une masse sirupeuse qui, neutralisée avec du carbonate de potasse, a fourni du pyruvate alcalin visqueux et un liquide soluble dans l'alcool, d'une saveur sucrée, colorant en bleu le sulfate de cuivre en présence d'un excès de potasse caustique.

La potasse caustique agit de la même manière que l'eau. Elle décompose la glycérine en donnant naissance, d'une part, à un pyruvate sirupeux, colorant les sels ferreux en rouge, les sels cuivriques en vert; d'autre part, il se forme de la glycérine libre, reconnaissable à sa saveur particulière et à sa transformation en acroléine par la chaleur.

La baryte caustique donne un résultat analogue. Son pyruvate est tout à fait gommeux.

Les deux décompositions par les liqueurs caustiques ont été faites dans des tubes fermés, maintenus au bain-marie pendant deux jours; mais on réussit également à opérer ces transformations en chauffant à feu nu.

L'acide acétique ordinaire dissout la pyruvine. 6 parties en dissolvent 1 p. à 30°; 10 parties d'acide en dissolvent 1 p. à 18°.

L'acide chlorhydrique la dissout sans produire de gaz.

En chauffant la pyruvine au bain-marie avec de l'acide sulfurique, on obtient un dégagement abondant d'oxyde de carbone; par l'élévation de la température, on arrive à une décomposition plus profonde; il se produit alors de l'acide sulfureux.

L'acide nitrique n'agit pas à froid; mais à la température du bain-marie, on observe une oxydation énergique, avec dégagement de vapeurs nitreuses et formation d'acide oxalique.

Lorsqu'on ajoute à un mélange de 4^{cc} d'acide sulfurique et de 2^{cc} d'acide nitrique, à la température de 40 à 50°, 1 gr. de pyruvine, il se produit, au bout de quelques minutes, une réaction extrêmement vive; il se dégage des torrents de vapeurs nitreuses, et il reste un résidu noir précipitable par l'eau. Ce résidu, recueilli sur un filtre et lavé, finit par disparaître presque complètement.

La pyruvine n'exerce aucune action sur les dissolutions métalliques : les solutions de fer, d'urane, de plomb, de cuivre, d'argent et d'or ne sont précipitées ni à froid ni à chaud; mais la solution aqueuse de ce corps, maintenue à l'ébullition pendant une heure environ, ou chauffée au bain-marie, finit par donner les mêmes réactions que la glycérine mélangée d'acide pyruvique : on voit que l'hypermanganate est réduit à froid et à chaud; que le sulfate de cuivre verdit et se transforme en un sel gommeux, caractéristique du pyruvate; cette liqueur, plus tard sursaturée de potasse, prend une belle teinte bleue, coloration caractéristique de la glycérine. Enfin les sels d'or se réduisent avec la glycérine.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action du chlore et du brome sur l'acide cyanhydrique en solution alcoolique, par M. C. BISCHOFF (1).

M. Stenhouse a obtenu autrefois, par l'action du chlore sur une solution alcoolique de cyanure de mercure ou d'acide cyanhydrique, un composé cristallisé, fusible à 120°, et renfermant



M. Liebig envisageait ce corps comme une combinaison d'aldéhyde, de chlorure de cyanogène et d'eau, et Berzelius comme une combinaison de cyanure d'éthylène et d'éther chloreux. Enfin, Gmelin l'a regardé comme une combinaison de chlorure de cyanogène et d'éther formique, mais il dédoublait sa formule et lui enlevait un atome d'hydrogène. L'auteur a répété les expériences de Stenhouse sur l'action du chlore sur l'acide cyanhydrique alcoolique refroidi par de la glace. En ajoutant, après deux jours d'action, de l'eau à la solution, il s'est séparé de fines aiguilles brillantes, fusibles à 147°, et ayant pour composition



Il diffère du corps de Stenhouse par H en plus et Cl en moins; du reste, il lui ressemble beaucoup. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau. C'est presque toujours ce corps monochloré que l'auteur a obtenu avec l'acide cyanhydrique, tandis que le cyanure de mercure donne naissance de préférence au corps bichloré.

Le corps monochloré se dédouble sous l'influence des alcalis, de l'acide sulfurique, de l'eau à 150°, en alcool, acide carbonique, am-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 80. — 1872, n° 3.

moniaque et eau. Ces réactions ne peuvent conduire à aucune conclusion relativement à sa constitution. Chauffé à 150° avec de l'ammoniaque alcoolique, il fournit un corps basique fluorescent. Seul, l'acide chlorhydrique étendu conduit à une réaction plus nette. Après vingt-quatre heures de digestion à 100°, il se sépare un liquide huileux qui entre en ébullition lorsqu'on ouvre les tubes, et laisse, après évaporation, une masse brune qui est le corps non décomposé; il se dégage du chlorure d'éthyle et de l'acide carbonique. Le contenu des tubes fut neutralisé, déshydraté par CaCl_2 , puis distillé. Ce n'est qu'à 115° qu'il commence à distiller des gouttelettes d'un liquide chloré, à saveur douce et brûlante; le thermomètre monte peu à peu. Le produit distillé fut trop peu abondant pour pouvoir être rectifié; mais, d'après son point d'ébullition approximatif, sa saveur et sa facile transformation en acide oxalique par l'acide nitrique, l'auteur estime qu'il est formé de chlorhydrine du glycol et d'autres dérivés glycoliques. L'auteur en conclut que le corps chloré renferme le groupe éthylidène chloré uni à deux restes d'uréthane :



Cette formule est analogue à celle de l'acétal chloré, qui représente de l'éthylidène chloré uni à deux restes alcooliques.

Le brome agit comme le chlore; mais l'auteur n'a obtenu qu'une fois le composé monobromé



qui cristallise très-bien et qui fond à 142°. Le corps dibromé



qui se forme de préférence, s'obtient sous la forme d'une masse floconneuse blanche, cristallisable dans l'éther en longues aiguilles, et fusible à 115-116°.

L'auteur n'a pas pu obtenir les combinaisons iodées correspondantes.

Recherches sur les dérivés de l'acide fulminique,
par MM. Eug. SELL et B. BIEDERMANN (1).

De l'iode a été ajouté par petites portions à du fulminate de mercure placé sous l'éther. Le liquide filtré abandonna par l'évapora-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 89. — 1872, n° 3.

tion spontanée une masse cristalline, colorée en rouge par de l'iode de mercure qui ne put être séparé que par des cristallisations répétées dans une très-petite quantité d'éther. Des traces d'iode libre furent enlevées par de la soude.

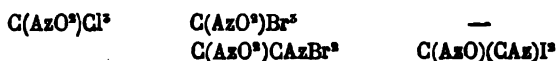
La nouvelle substance cristallise en prismes monocliniques et a pour composition :



formule qui correspond à celle de l'acétonitrile bibromonitré obtenu par M. Kekulé par l'action du brome sur le fulminate,

Les cristaux fondent à 86° en un liquide rouge; la décomposition, qui commence déjà à 70°, est complète à 170°. Ils dégagent de l'ammoniaque par l'action des alcools. Par l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique, ils donnent de l'acide cyanhydrique, puis de la méthylamine.

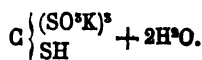
Les formules suivantes montrent, par les produits formés, la différence d'action du chlore, du brome et de l'iode sur le fulminate de mercure :



Sur les acides sulfométhyltrisulfonique, sulfométhylidisulfonique et oxyméthyltrisulfonique,
par M. Max. ALBRECHT (1).

Ces acides dérivent de l'action du sulfite de potassium sur le mercaptan méthylique perchloré $CSCl^4$ décrit par M. Rathke (2).

Acide méthysulphydrotrisulfonique (méthylmercaptan-trisulfon-säure). Lorsqu'on ajoute le composé $CSCl^4$ à du sulfite de potassium, il s'y dissout avec élévation de température; aussi faut-il refroidir. Il se sépare une bouillie cristalline qu'on fait recristalliser après expression. Ces cristaux renferment $CH^3S^+K^+O^{11}$, y compris 8,22 0/0 d'eau de cristallisation, soit $2H^2O$. C'est le *sel potassique* :



Il forme des cristaux tricliniques volumineux, limpides et durs, ne perdant pas leur eau sur l'acide sulfurique. Il se dissout à 12° dans 52 p. d'eau et à 20°,5 dans 24 p. Sa solution précipite le

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXI, p. 129. — Février 1872.

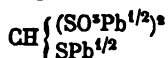
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. xv, p. 39.

sous-acétate de plomb et l'azotate d'argent, mais non l'acétate neutre de plomb ni le chlorure de baryum. Le précipité plombique noircit quand on le chauffe. Elle dissout à chaud l'oxyde de mercure précipité, et l'on obtient par le refroidissement un précipité amorphe blanc renfermant 49,92 0/0 de mercure, tandis que la formule $[C(SO^*K)^*S]^*Hg$ n'en exige que 19,93; ce n'est donc pas cette combinaison qui s'est formée. On n'a pas pu non plus remplacer le dernier atome d'hydrogène du sel potassique par du potassium.

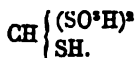
L'acide libre, préparé en décomposant le précipité plombique par H^*S , a été obtenu sous la forme d'un sirop déliquescent. Sa solution donne, avec le chlorure ferrique, une coloration d'un bleu foncé; cette réaction est très-sensible (1). La coloration disparaît par l'action des acides forts et des agents réducteurs. L'ammoniaque sépare de l'oxyde ferrique de la solution bleue et de l'oxyde ferroso-ferrique de la solution décolorée. L'acide libre est très-alterable.

Le sel sodique, obtenu en partant du sulfite de sodium, est plus soluble que le sel potassique, moins stable et plus difficile à purifier. Il en est de même du sel ammoniacal. Les autres sels sont également instables, et leurs produits de décomposition sont étudiés plus bas.

Acide méthysulhydrolisulfonique. Il résulte de la décomposition du sel de plomb précédent. Ce sel, bouilli avec de l'acide acétique, s'y dissout en partie, et l'on obtient par le refroidissement de petites aiguilles ayant pour composition :



c'est le sel de plomb de l'acide :



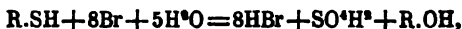
Si l'ébullition continue trop longtemps, ce sel se décompose lui-même, et il se forme du sulfate et du sulfure de plomb. Le sel potassique de cet acide forme des cristaux microscopiques qui renferment $CH(SO^*K)^*SH$. Cet acide disulfonique est donc bibasique; seulement, les métaux qui, comme le plomb, ont une forte affinité par le soufre, peuvent également remplacer l'hydrogène du groupe SH.

(1) M. Rathke a observé que cette coloration est aussi produite, quoique passagèrement, par le mercaptan éthylique et le chlorure ferrique.

La transformation que subit le précipité plombique à l'ébullition se produit déjà à froid avec le précipité argentique.

L'acide disulfonique, séparé de son sel d'argent, présente avec le chlorure ferrique la même réaction que l'acide trisulfonique; mais il s'en distingue en ce qu'il précipite directement l'acétate neutre de plomb et le chlorure de baryum.

Acide méthylhydroxytrisulfonique (méthylalcooltrisulfonsaure). — Le brome est absorbé à chaud par la solution de méthylsulphydrotrisulfonate de potassium; par le refroidissement de la solution saturée de brome, il se dépose des aiguilles d'un sel peu soluble qui, séché sur l'acide sulfurique, renferme $C \begin{Bmatrix} (SO^3K)^3 \\ OH \end{Bmatrix} + H^2O$. La formation de ce sel peut se représenter par l'équation $[R = C(SO^3K)^3]$:



qui représente à peu près la quantité de brome absorbée. Pour empêcher l'action de HBr et de H^2SO^4 sur le méthylhydroxytrisulfonate de potassium, il est nécessaire, dès que la réaction est terminée, de neutraliser la solution par de la potasse.

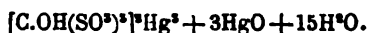
Le nouveau sel potassique forme des aiguilles dures et brillantes ou des prismes monocliniques; il se dissout à 21° dans 81 p. d'eau. Il donne avec le chlorure de baryum des lamelles cristallines insolubles; avec le sous-acétate de plomb, un précipité amorphe, soluble dans l'acide acétique; avec l'acétate neutre et avec le nitrate d'argent, pas de précipité.

L'acide mis en liberté du précipité plombique s'obtient, après évaporation, sous la forme d'un sirop cristallisable, déliquescent, soluble dans l'alcool. Il ne produit pas de coloration avec le chlorure ferrique.

Le sel ammoniacal forme des cristaux tabulaires anhydres, très-solubles: $COH(SO^3AzH^4)^3$.

Le sel barytique, $[C.OH.(SO^3)^3]^3Ba^2 + 8H^2O$, se précipite à chaud en lamelles nacrées, très-peu solubles; si on le précipite à froid, il retient de la potasse et renferme une autre quantité d'eau.

Le sel mercurique, obtenu en neutralisant l'acide libre par HgO , est une poudre cristalline qui renferme

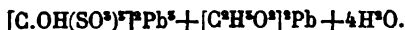


Le sel d'argent, $C.OH.(SO^3Ag)^3 + H^2O$, cristallise par le refroidissement en aiguilles groupées en faisceaux.

Lorsque l'on concentre dans le vide la solution potassique additionnée d'acétate neutre de plomb, on obtient des cristaux cubiques efflorescents, solubles dans l'eau bouillante, qui ont pour composition :



Le précipité plombique (par le sous-acétate de plomb) étant dissous dans l'acide acétique, donne, par l'addition d'alcool, un précipité gluant, devenant peu à peu cristallin. Ce précipité se dissout à une douce chaleur dans l'acide acétique, et se dépose par le refroidissement en prismes clinorhombiques, efflorescents, et offrant la composition du sel double :



Action de SO^{K^2} sur le chlorure de sulfocarbonyle et sur le sulfure de carbone. — Le chlorure de sulfocarbonyle brut, CSCl^2 , distillant de 51 à 80°, s'échauffe par l'agitation avec le sulfite de potassium, et s'y combine en donnant un sel présentant les caractères et la composition du méthylsulphydrotrisulfonate de potassium, formé d'après l'équation



Enfin, le même sel peut être obtenu directement avec le sulfure de carbone. Si l'on fait bouillir pendant quelques jours ce dernier avec du sulfite de potassium, surtout avec addition d'un peu d'alcool, la solution se colore en rouge, et il se dépose, par le refroidissement, de petites quantités du sel précédent. Cette formation peut s'expliquer par l'équation



Action du sulfite de potassium sur les composés renfermant CCl^3 , par M. B. BATHKE (1).

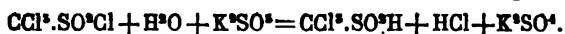
On a vu dans l'article précédent que le sulfite de potassium enlève les 3 atomes du trichlorométhyle CCl^3 contenu dans le perchlorométhylmercaptan. Strecker a montré que, dans le chloroforme, 2 atomes seulement de chlore sont remplacés par SO^{K} .

L'auteur, pensant que cette différence est soumise à une règle, a étudié l'action de SO^{K^2} sur d'autres composés contenant CCl^3 .

Chlorure trichloroformène-sulfureux $\text{CCl}^3.\text{SO}^{\text{K}}\text{Cl}$. — Ce corps

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXI, p. 149. — Février 1872.

s'échauffe avec une solution de sulfite de potasse; mais le radical CCl^3 n'est pas attaqué et la réaction a lieu suivant l'équation :



On n'a pas pu séparer le sel potassique de l'acide instable $\text{CCl}^3.\text{SO}^3\text{H}$, mais par l'addition de chlore on a retransformé cet acide dans l'acide primitif. De plus, le sel potassique fut transformé, par l'ébullition de sa solution, en dichloroformène - sulfite : $\text{CHCl}^2.\text{SO}^3\text{K}$ (Kolbe).

Trichloroformène-sulfite de potassium $\text{CCl}^3.\text{SO}^3\text{K}$. — On pouvait espérer arriver au sel $\text{C}(\text{SO}^3\text{K})^4$ par l'action de SO^3K^2 , mais il n'en fut rien. Le mélange des deux solutions, chauffé au bain-marie, fournit une bouillie liquide, avec dégagement de SO^3 ; après une heure, on neutralisa par du carbonate de potasse. Il se sépara beaucoup de sulfate de potasse; les eaux mères furent évaporées et reprises par de l'alcool, qui laissa du chlorure de potassium et du sulfate. La solution évaporée à sec fut reprise par de l'alcool absolu bouillant, et l'on obtint par le refroidissement des lamelles quadratiques de dichloroformène-sulfite de potassium. Si l'on opère en tubes scellés, à $120-130^\circ$, la réaction va plus loin et l'on obtient du formène-disulfonate ou méthionate de potassium :

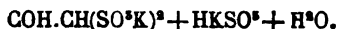


Chloropictine $\text{CCl}^3.(\text{AzO}^2)$. — Par l'action d'une solution concentrée de sulfite, on obtient un sel peu soluble, en lamelles microscopiques, détonant à une température élevée, et renfermant $\text{CH}(\text{AzO}^2)(\text{SO}^3\text{K})^2$. L'auteur le nomme *nitroformène-disulfite de potassium*. La solution de ce sel précipite l'eau de baryte et le sous-acétate de plomb, mais non le chlorure de baryum, l'acétate neutre de plomb, l'azotate d'argent et l'azotate mercurieux.

Hydrate de chloral. — A froid, ce corps donne, avec une solution de sulfite de potassium, une bouillie cristalline et du chloroforme. Le sel formé n'est autre que la combinaison connue du chloral avec le bisulfite $\text{CCl}^3.\text{COH} + \text{KHSO}^3$. Le sulfite de potassium se dédouble donc en bisulfite et en alcali, qui agit en donnant du chloroforme et du formiate.

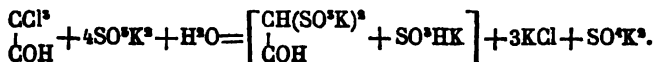
Si l'on ajoute peu à peu l'hydrate de chloral à la solution du sulfite chauffé à 80° , on obtient, après refroidissement, des croûtes de cristaux indistincts (A), et les eaux mères, après avoir déposé par l'évaporation une nouvelle quantité de ce sel, en contiennent un autre plus soluble (B).

Le sel A, recristallisé dans l'eau bouillante, s'obtient en aiguilles d'une grande ténuité, très-peu solubles dans l'eau froide; mais on obtient facilement des solutions sursaturées, d'où il se dépose alors en tables rhombiques transparentes. Ce sel renferme



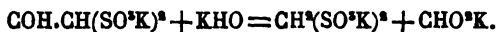
Ce sel, séparé d'une solution sursaturée, renferme $2\text{H}^*\text{O}$.

Des 3 atomes de chlore de l'hydrate de chloral, 2 ont donc été remplacés par SO^*K , et le 3^e par H :

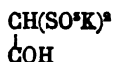


La solution de ce sel dégage SO^2 par l'ébullition; la quantité de ce gaz augmente beaucoup par l'addition d'un acide. Pour séparer le bisulfite combiné, le sel fut chauffé avec une solution de carbonate de soude. Après une demi-heure d'ébullition, il se déposa par le refroidissement des prismes rhombiques peu solubles de formène-disulfite, $\text{CH}^2(\text{SO}^*\text{K})^2$, donnant avec le chlorure de baryum les lamelles quadratiques caractéristiques du sel de baryum.

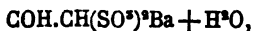
Ainsi le carbonate potassique a non-seulement enlevé le bisulfite, mais il a aussi agi sur le groupe COH, comme avec l'hydrate de chloral, en donnant du formiate :



On arrive à un meilleur résultat par l'action du brome, ou mieux, de l'acide chlorhydrique; par le refroidissement, le sel



se dépose en petits prismes brillants, peu solubles à froid, et renfermant H^*O . Il n'abandonne son eau de cristallisation que vers 170° , et à 180° il commence à brunir. Il se combine au bisulfite de potassium pour régénérer le sel primitif. Le sel barytique,



se sépare en fines aiguilles soyeuses.

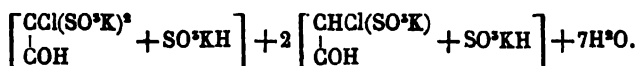
Si l'action du brome se continue pendant quelque temps à chaud, on obtient un sel plus soluble, cristallisant en aiguilles :



dont la solution ne précipite ni le nitrate d'argent, ni le chlorure de baryum, ni la baryte.

Ce sel bromé donne le sel primitif par l'action de SO^3K^2 . Bouilli avec du carbonate de potasse, puis neutralisé par l'acide acétique, il fournit, par l'addition d'alcool, des tables rhomboïdales microscopiques d'un sel bromé, $\text{CHBr}(\text{SO}^3\text{K})^2$, donnant le sel $\text{CH}^2(\text{SO}^3\text{K})^3$ par l'action de SO^3K^2 .

Le sel B (voir plus haut) est très-soluble et forme de beaux cristaux triclinaux, perdant de l'eau à 100° . Sa solution est neutre, mais elle perd un peu de SO^3 par l'ébullition; le dégagement de ce gaz devient abondant par l'addition d'un acide. L'analyse de ce sel conduit à la formule $\text{C}^4\text{H}^{22}\text{Cl}^3\text{S}^7\text{K}^7\text{O}^{21}$, que l'auteur écrit :



En effet, la quantité de bisulfite de potassium qu'on peut lui enlever, soit par la baryte, soit par le brome, correspond à cette formule complexe, et le sel sirupeux qui en résulte régénère le sel primitif par l'action de SO^3KH .

Acide trichloracétique. — La solution de cet acide fut ajoutée peu à peu à une solution bouillante de SO^3K^2 ; il se dégage SO^2 , CO^2 et du chloroforme. La solution renferme alors un sel très-soluble. On sépare l'excès de sulfite par l'eau de baryte, on fait passer un courant de CO^2 , on neutralise par l'acide acétique et l'on abandonne la liqueur claire à l'évaporation. On obtient ainsi des cristaux brillants, de la forme du cyanure jaune. Ces cristaux perdent de l'eau à 100° , et peuvent être chauffés à 165° sans s'altérer. Ils renferment



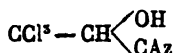
Sa solution n'est précipitée ni par les sels d'argent, ni par la baryte, ni par le sous-acétate de plomb. La potasse bouillante ne l'altère pas. Chauffé à 146° avec de l'eau, il se décompose en donnant SO^2 libre. Chauffé avec SO^3K^2 à 140° , il fournit du chlorure de potassium, ce qui montre que l'action a continué; mais l'auteur n'a pas pu isoler le sel formé.

De tous les corps examinés, renfermant CCl^3 , le perchlorométhylmercaptan est le seul qui échange les 3 atomes de chlore contre SO^3K ; les autres échangent une partie du chlore contre de l'hydrogène.

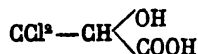
Dans toutes ces réactions, il se forme en outre de l'hyposulfate de potassium.

Sur le cyanhydrate de chloral et sur l'acide trichlorolactique,
par MM. C. BISCHOFF et A. PINNER (1).

Staedeler a obtenu, par l'action simultanée des acides cyanhydrique et chlorhydrique sur le chloral, un acide sirupeux analogue à l'acide lactique. Les auteurs ont repris cette étude. Le chloral, traité par l'acide cyanhydrique aqueux concentré, fournit, après une ébullition prolongée, évaporation au bain-marie et dessiccation dans le vide, une masse mamelonnée, formée de prismes incolores, d'une saveur amère. Ce corps, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, a pour composition :



Ce cyanure, digéré à chaud avec HCl concentré, donne du sel ammoniac et un sirop jaunâtre ne présentant plus les caractères de l'acide cyanhydrique. Ce sirop, repris par l'éther, fournit, après l'évaporation de celui-ci, de petits prismes groupés en croix ou en étoiles, constituant l'acide trichlorolactique :



Sur la synthèse de l'acide parabanique,
par M. B. TOLLENS (2).

Si l'urée se combine au cyanogène, comme le fait la thiosinamine, et si la dicyamine ainsi obtenue se transforme dans l'oxalylurée correspondante, on doit obtenir de l'acide parabanique. Jusqu'à présent, les résultats ont été négatifs.

Sur la monoallyline et l'éther glycérique,
par M. B. TOLLENS (3).

MM. Linnemann et de Zotta, puis M. de Gegerfelt (4), ont décrit sous le nom d'éther glycérique un composé que ces chimistes regardent comme identique avec la monoallyline de l'auteur, obtenue dans la rectification de l'alcool allylique brut. Ces deux produits offrent cependant des différences très-notables dans la com-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 113. — 1872, n° 3.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 68. — 1872, n° 3.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 68. — 1872, n° 3.

(4) *Bulletin de la Société chimique*, t. xvii, p. 63.

position et dans les propriétés : leurs points d'ébullition présentent notamment une différence de 60 à 70°.

L'auteur a répété ces expériences et a obtenu, par la distillation de l'alcool allylique brut, de l'éther glycérique, en même temps que de la monoallyline, pour laquelle il maintient ses premières indications.

La *monoallyline* $C^8H^{10}O$ est un liquide épais, bouillant à 225-240°. Par la distillation, elle donne de l'alcool allylique et un résidu épais.

Le liquide qui distille à 169-172° possède la composition $C^8H^{10}O$ et les caractères de l'*éther glycérique* ; il est soluble en toutes proportions dans l'eau.

La monoallyline en solution aqueuse se combine au brome par addition, en donnant une huile dont la composition se rapproche de la formule $C^8H^{12}Br^2O$. L'éther glycérique aqueux ne se combine pas au brome, et l'éther anhydre ne s'y combine qu'avec dégagement de HBr.

L'auteur a pu constater, comme MM. Linnemann et de Zotta, la présence du phénol dans les produits secondaires de la préparation de l'alcool allylique.

**Sur l'acide bibromopropionique, par MM. G. MUENDER
et B. TOLLENS (1).**

Les auteurs ont obtenu cet acide en chauffant doucement le bromure allylique bouillant à 210-214° avec de l'acide azotique de 1,4 à 1,48 de densité ; il cristallise dans ce dernier et se purifie par fusion et expression. Ses cristaux sont des rhomboèdres ou des prismes. Il fond à 64-64°,5 et bout en se décomposant entre 220 et 240°. Il est soluble dans l'éther ; ce dernier en dissout 3°,04 à 10°.

D'après le point de fusion, cet acide bibromopropionique est identique avec celui que M. Friedel a obtenu par bromuration de l'acide propionique. Il renferme donc le groupe CO^2H , ce qu'il indique dans le bromure de l'alcool allylique l'existence du groupe CH^2OH ; ce bromure a donc pour structure :



et l'acide bibromopropionique :



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 73. — 1872, n° 3.

Le *bibromopropionate d'argent* $C^3H^3Br^2AgO^2$ forme un précipité cristallin blanc. Le sel potassique a été obtenu cristallisé. Dans la préparation de la plupart des autres sels, il se produit du bromure métallique.

L'*éther méthylrique* $C^2H^2Br^2(CH^3)O^2$ est un liquide d'une odeur de fruits, bouillant à 203° . L'*éther éthylique* bout à $211-214^\circ$; sa densité à 0° est égale à 1,79.

L'*éther allylique* $C^3H^3Br^2(C^2H^3)O^2$ bout à $215-220^\circ$; densité à $0^\circ = 1,843$.

Dans cette préparation de l'acide bibromopropionique, on obtient en outre de l'acide oxalique et du tribromure d'allyle bouillant à $215-220^\circ$ et fusible à 16° .

Sur l'acide allylsulfureux, par M. A. de MAD (1).

L'iodure d'allyle, exempt d'iodure d'isopropyle, fut traité à l'ébullition pendant huit à dix heures par une solution concentrée de sulfite de potassium. Le liquide jaunâtre obtenu, après la disparition de l'iodure d'allyle, fut évaporé au bain-marie, et le résidu fut épuisé par de l'alcool bouillant qui déposa par le refroidissement un sel léger. Celui-ci fut recueilli sur un filtre, lavé à l'alcool et séché. On obtint ainsi une poudre blanche, soluble dans l'eau, neutre, qui représente une combinaison d'iodure de potassium et d'allylsulfite de potassium : $7C^3H^3SO^3K + 6KI$. Les eaux mères alcooliques de ce produit donnent par l'addition d'éther une composition analogue, soit



Ces sels furent chauffés avec de l'acide sulfurique concentré, jusqu'à expulsion de tout l'iode et de l'acide sulfurique en excès. La solution alcoolique du résidu, neutralisée par du carbonate de potasse, donne, après évaporation, traitement à l'alcool bouillant et addition d'éther à la solution alcoolique, un précipité cristallin blanc, soluble dans l'eau, exempt d'iode, et ayant à peu près la composition de l'allylsulfite $C^3H^3SO^3K$.

Le sel barytique forme une masse blanchâtre, hygroscopique.

Le sel de plomb $(C^3H^3SO^3)^2Pb$ a été obtenu à l'état de croûtes cristallines molles, formées de lamelles jaunâtres.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXI, p. 218. — Février 1872.

L'analyse de ces sels laisse à désirer. La formation d'acide allylsulfureux paraît cependant établie.

Sur les produits de substitution du chlorure d'éthyle,
par M. W. STAEDEL (1).

Parmi les produits de substitution du chlorure d'éthyle, il en est un, le chlorure d'éthyle trichloré, $\begin{array}{c} \text{CCl}^3 \\ | \\ \text{CH}^3\text{Cl} \end{array}$, sur lequel les indications

des différents chimistes divergent beaucoup. Suivant M. Regnault, ce corps bout à 102°, tandis que MM. Geuther et Wolters n'ont pas pu trouver le chlorure d'éthyle trichloré dans les produits de chloruration du chlorure d'éthyle. En faisant agir du chlore sur du chlorure d'éthyle bichloré pur, l'auteur est parvenu à isoler le chlorure d'éthyle trichloré, liquide dense, d'une odeur de chloroforme, bouillant à 127°,5 (non corr.). Il se forme en même temps une certaine quantité de chlorure d'éthyle tétrachloré, bouillant à 150°, et de sesquichlorure de carbone C^2Cl^6 .

Le corps bouillant à 127°,5 complète la série des dérivés de substitution du chlorure d'éthyle, et l'on voit que le troisième terme de cette série diffère encore du corps correspondant de la série du chlorure d'éthylène, qui bout à 147°; ce n'est qu'au quatrième terme, $\text{CCl}^4 - \text{CHCl}^2$, que les deux séries se confondent.

Synthèse de l'acide butyrique normal, par MM. Ed. LINNEMANN
et V. de ZOTTA (2).

Cet acide butyrique a été préparé par la décomposition du butyronitrile, obtenu en traitant par le cyanure de potassium alcoolique l'iodure popylique de fermentation. Le butyrate de potassium sec fut décomposé par le gaz acide chlorhydrique, et l'on obtint à la distillation un acide butyrique presque anhydre, qu'on déshydrata complètement par une agitation avec P^2O^5 et une nouvelle rectification. Il passait entièrement de 157 à 160°, et fut soumis à la distillation fractionnée. La portion passant de 159°,9 à 160°,1 (corrigé : 162°,63) fut considérée comme l'acide pur.

Liquide incolore, très-acide, soluble en toutes proportions dans l'eau. Son odeur est celle de l'acide de fermentation. Il est inactif

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. VII p. 513.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXI, p. 175. — Février 1872.

sur la lumière polarisée. Densité à $14^{\circ} = 0,9601$. Il se concrète dans un mélange de glace et de sel. L'acide de fermentation a les mêmes propriétés : il bout à $160^{\circ},32$; sa densité à $14^{\circ} = 0,9580$.

Le *butyrate d'argent* cristallise par le refroidissement en aiguilles brillantes et anhydres. Le *sel de calcium* se dépose par l'évaporation sur l'acide sulfurique en aiguilles aplaties ; il se sépare lorsqu'on chauffe brusquement sa solution saturée à froid. Ses cristaux renferment H^2O . Le *sel barytique* cristallise comme le sel de calcium. Il est anhydre.

L'*éther butyrique* bout à $118-119^{\circ}$.

Les auteurs concluent à l'identité de cet acide butyrique avec celui de fermentation.

Synthèse de l'alcool butylique normal,
par M. Ed. LINNEMANN (1).

Réduction de l'anhydride butyrique. — Le meilleur rendement en chlorure de butyryle s'obtient en traitant 2 équivalents d'acide butyrique (150 grammes à la fois) par 1 équivalent PCl^5 . On maintient le mélange à 100° pendant six heures, puis on distille. Le chlorure de butyryle bout à $100-101^{\circ},5$. Pour préparer l'anhydride butyrique, on peut prendre le chlorure passant de 98 à 108° , qu'on fait agir sur l'acide butyrique, d'abord à 100° pendant une heure, puis au bain d'huile, en maintenant l'ébullition pendant neuf heures. A la distillation, les 86 ou 90 centièmes du produit passent de 185 à 194° , et sont de l'anhydride butyrique presque pur. Il bout à $191-193^{\circ}$.

Pour transformer cet anhydride en alcool, on le réduit par l'amalgame de sodium ; pour avoir un résultat avantageux, il faut le mélanger d'acide butyrique. On opère du reste comme pour la réduction de l'anhydride propionique. Le rendement en alcool butylique pur est de 8 pour 100. Cet alcool bout à $114-116^{\circ}$; refroidi à -17° , il ne fait que s'épaissir un peu ; densité à $15^{\circ} = 0,8112$. Il dissout un tiers de son volume d'eau à 15° , et en exige 11 volumes pour s'y dissoudre.

L'iodure dérivé de cet alcool bout à $125-129^{\circ}$; densité à $16^{\circ} = 1,61$. A l'oxydation, l'alcool butyrique obtenu par réduction de l'anhydride ne donne que de l'acide butyrique : c'est donc de l'*alcool normal*.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXI, p. 178. — Février 1872.

Réduction d'un mélange de chlorure et d'acide butyriques. — La réduction de ce mélange donne de meilleurs résultats que celle de l'anhydride lui-même, ce qui revient à réduire celui-ci à l'état naissant. Si l'on réduit un mélange de chlorure de butyryle et d'acide acétique, on obtient, en effet, un mélange d'alcools butylique et éthylique, comme si l'on réduisait l'anhydride mixte acétylbutyrique.

Réduction de l'acide butyrique normal. — Cet acide fut transformé en aldéhyde par la distillation de son sel de calcium avec 2 équivalents de formiate, puis l'aldéhyde fut réduite par l'amalgame de sodium, en procédant comme pour la réduction de l'aldéhyde propionique.

L'alcool obtenu commence à bouillir à 80°; les 88 centièmes passent de 80 à 120° : c'est un mélange d'alcools méthylique, butylique normal, isobutylique et de triméthylcarbinol. Ces alcools furent transformés en iodures, et ceux-ci furent séparés par distillation fractionnée : l'iodure méthylique passa à 41-46°; l'iodure de triméthylcarbinol à 97-99° (densité à 18° = 1,52); l'iodure isobutylique à 115-125° (il fut transformé en butylène par la potasse alcoolique). Quant à l'iodure butylique normal, il passa de 127°,9 à 129°,1 (corrigé : 129°,95). Densité à 16° = 1,5909.

Sur les combinaisons butyliques normales,
par M. Ed. LINNEMANN (1).

L'alcool butylique normal, provenant des réactions ci-dessus, fut purifié par transformation en iodure, puis en benzoate, puis par la saponification de ce dernier. C'est un liquide un peu épais, très-réfringent, d'une odeur alcoolique provoquant la toux. Il dissout 15 pour 100 d'eau à 22°, et y est soluble dans 12 fois son volume. Densité à 22° = 0,8135; point d'ébullition corrigé : 116°,86.

Le benzoate est un liquide épais, incolore, inodore, se séparant difficilement de l'eau, en raison de sa densité, qui à 20° est égale à 1,000. Il ne s'épaissit même pas à 20°; il bout à 247°,32 (corr.).

L'acétate est un liquide mobile, à odeur d'éther acétique. Il se dissout dans 90 parties d'eau. Densité à 23° = 0,8718. Il bout à 124°,36 (corrigé).

Le propionate constitue un liquide incolore, d'une odeur agréable, bouillant à 145°,99 (corrigé). Densité à 15° = 0,8828.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXI, p. 190. — Février 1872.

Butyrate normal. Liquide un peu épais, insoluble dans l'eau, bouillant à $164^{\circ},77$ (corrigé). Densité à $12^{\circ} = 0,8760$. Il a été obtenu par le butyrate d'argent normal et l'iodure butylique normal.

Iodure de butyle. Liquide insoluble dans l'eau, se colorant rapidement, bouillant à $129^{\circ},82$ (corrigé). Densité à $18^{\circ} = 1,5804$. Il a servi à préparer les éthers ci-dessus, par l'action des sels d'argent.

Chlorure de butyle. Liquide incolore, très-réfringent, insoluble dans l'eau, bouillant à $77^{\circ},96$ (corrigé). $D = 0,8972$ à 14° .

Bromure de butyle. Bout à $99^{\circ},88$. Densité à $20^{\circ} = 1,2990$.

Bromure de butyle monobromé. L'action du brome sur le bromure de butyle normal donne un produit $C^4H^7Br^2$, ayant l'odeur du bromure de propylène, et bouillant à $166-167^{\circ}$ comme le bromure d'éthylevinyle de M. Wurtz (1).

D'après les analogies tirées de la série popylique, ce bromure de butyle bromé devrait être identique avec le bromure du butylène dérivé de l'alcool butylique normal; malheureusement le point d'ébullition de ce bromure n'est pas encore connu, pas plus que quelques autres de ses propriétés. En général, l'étude des bromures de butylène laisse encore beaucoup à désirer.

Sur les dérivés de la butyrone, par M. C. M. KURTZ (2).

La butyrone préparée par l'auteur bouillait à 144° ; sa densité à 20° a été trouvée $= 0,82$. Oxydée par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, elle a fourni un mélange d'acides propionique et butyrique.

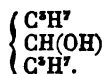
M. Chancel a obtenu par l'action de l'acide nitrique sur la butyrone un acide qu'il a, avec Laurent, décrit sous le nom d'acide nitropropionique. L'auteur a repris l'étude de cet acide et n'est arrivé à aucun résultat nouveau.

Action de l'hydrogène naissant. La butyrone fut additionnée d'un peu d'eau, puis de fragments de sodium; son odeur ne tarda pas à faire place à une odeur plus piquante. Le produit fut rectifié sur du sodium, puis soumis à la distillation fractionnée. La majeure partie passa vers 150° , puis le thermomètre s'éleva à 260° , température à laquelle il passa un liquide oléagineux se concrétant par le refroidissement. La portion passant à 150° fut rectifiée; elle dis-

(1) *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 841.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXI, p. 205. — Février 1872.

tilla entièrement entre 149 et 150°. Ce liquide présente exactement la composition de l'alcool heptylique $C^7H^{14}O$; il est moins fluide que la butyrone, d'une odeur plus piquante, peu soluble dans l'eau, miscible à l'alcool. Densité à 25° = 0,814. Oxydé par le bichromate de potasse, cet alcool régénère la butyrone $C^7H^{14}O$; c'est donc un alcool secondaire, l'alcool pseudoheptylique :



L'iodure pseudoheptylique distille à 180° en se décomposant; il n'a été obtenu qu'impur à l'état d'un liquide de 1,20 de densité.

Butyronepinacone $C^{14}H^{30}O^2$. C'est le corps cristallisable qui se forme en même temps que l'alcool pseudoheptylique par l'action de l'hydrogène sur la butyrone. On la purifie par cristallisation dans l'alcool. Elle a l'aspect et l'odeur du camphre, fond à 68° et se concrète à 57°. Densité à 20° = 0,87. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther, très-peu dans l'eau; l'oxydation la transforme de nouveau en acétone.

Action du chlore et de PCl^5 sur la butyrone. Le chlore est absorbé par la butyrone et fournit un liquide d'une odeur irritante, de 1,3 de densité, se décomposant par la distillation et même à la température ordinaire.

La réaction de PCl^5 est énergique; l'auteur n'a pas pu obtenir de dérivés stables. M. Chancel avait obtenu un liquide bouillant à 116°, le chlorobutyrene $C^7H^{13}Cl$; M. Friedel avait retiré du produit de la réaction un liquide $C^7H^{13}Cl$, passant de 135 à 150°, et un autre, $C^7H^{14}Cl^2$, passant de 160-180°.

Sur la transformation de l'essence de térébenthine en cymène,
par M. A. OPPENHEIM (1).

Le brome à froid ne réagit que lentement sur l'hydrate d'essence de térébenthine (la terpène); à 50° la réaction se fait très-vite, et le mélange, pâteux d'abord, devient liquide sans qu'il se dégage une quantité notable d'acide bromhydrique. Le produit de la réaction est formé d'une huile lourde surnagée par de l'eau, tenant en dissolution une faible quantité d'acide bromhydrique. La réaction a lieu entre 1 molécule de terpène et 2 atomes de brome; un excès

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 94. — 1872, n° 3.

de l'un ou de l'autre se retrouve après la réaction. Il est donc évident qu'il y a simplement substitution du brome à l'eau de la terpine, et que le corps huileux formé renferme $C^{10}H^{16}Br^2$. Dans une expérience, l'auteur a obtenu, avec 48 gr. de terpine, 72 gr. de bromure et 19 gr. d'eau, tandis que la théorie exige 74,7 et 16,5.

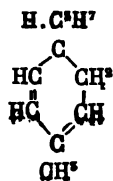
L'auteur n'a pas pu purifier le produit bromé obtenu; si on essaye de le distiller, il se décompose en dégageant de l'acide bromhydrique. Mais les réactions du corps $C^{10}H^{16}Br^2$ montrent que c'est bien un dibromure de l'essence de térébenthine; d'ailleurs, l'auteur l'a obtenu aussi en faisant agir directement le brome sur l'essence de térébenthine ou de citron fortement refroidie.

Le dibromure, en perdant les éléments de l'acide bromhydrique, se transforme en *cymène*. Pour effectuer cette transformation, l'auteur fait agir l'aniline sur le dibromure, d'abord à froid, ensuite à chaud, et distille finalement dans un courant de vapeur d'eau. Le produit, entraîné par les vapeurs aqueuses, passait presque entièrement entre $175^{\circ},5$ et $178^{\circ},5$ (corr.), et a donné à l'analyse des chiffres correspondant à la formule du cymène; $C^{10}H^{14}$.

L'acide sulfurique le transforme en un acide sulfoconjugué dont le sel de baryum :



possède la même composition que le sel dérivé du cymène. Partant de cette transformation de l'essence de térébenthine en cymène, l'auteur établit pour la première substance la formule :



qui explique parfaitement la formation des dérivés de l'essence de térébenthine (1).

(1) M. Barbier a transformé également la terpine par le brome en cymène, et son travail a été publié au même temps que celui de l'auteur (*Bulletin de la Société chimique*, t. xvii, p. 16).

Sur les huiles essentielles, par M. F. H. GLADSTONE (1).

Voici d'abord quelques déterminations physiques se rapportant à des essences rares ou non encore étudiées :

	Densité.		Indices de réfraction.		
			A	D	H
Essence de citron	0,8914	à 10°	1,4729	1,4797	1,5011 ?
— bois d'aloès	0,8702	» 18	1,4620	1,4679	»
— piment	1,0374	» 10	1,5229	1,5325	1,5660 ?
— vétivert	1,0070	» 19°,5	1,5147	1,5218	»

La table suivante résume quelques caractères des carbures isomériques des diverses essences :

Formule.....	C ¹⁰ H ¹⁶	C ¹⁰ H ¹⁴	C ¹⁰ H ¹²
Densité de vapeur	4,7	7,1	»
Caractère du liquide.....	Assez mobile.	visqueux.	très-visqueux.
Densité à 20°	0,846 — 0,880	0,904 — 0,927	0,939
Indice de réfraction pour A à 20°.	1,457 — 1,467	1,488 — 1,497	1,5084
Dispersion.....	environ 0,027	environ 0,029	0,031
Sensibilité (2)	environ 48	environ 45	41
Point d'ébullition	160° — 176°	240° — 260°	315°
Action de l'acide sulfurique.....	Polymérisation.	douteux.	nulle.
Solution dans l'alcool aqueux...	Assez soluble.	Très-peu soluble.	Insoluble.
Combinaison avec HCl.....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^{10}\text{H}^{16} \cdot 2\text{HCl} \\ \text{et} \\ \text{C}^{10}\text{H}^{16} \cdot \text{HCl} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^{10}\text{H}^{14} \cdot 2\text{HCl} \\ \text{et composés} \\ \text{moins chlorés.} \end{array} \right.$	Fixe une très-petite quantité de HCl.

L'auteur a étudié aussi plusieurs essences oxygénées. L'essence oxygénée de citronnelle ou citronellol a pour composition C¹⁰H¹⁸O; la densité de sa vapeur est de 5,83 (théorie 5,33). Les essences oxygénées du *Melaleuca crucifolia*, du *Melaleuca linarifolia* et de l'*Eucalyptus oleosa* présentent la composition du cajeputol : C¹⁰H¹⁸O. L'essence oxygénée d'aneth possède une odeur analogue à celle de l'essence de carvi; comme celle-ci, elle donne, avec le sulphydrate d'ammoniaque alcoolique, un composé cristallin (C¹⁰H¹⁴O)²H²S; elle est donc probablement identique avec le carvol. L'essence oxygénée de menthe verte possède une odeur différente, qu'elle conserve lorsqu'on la régénère de son sulphydrate; il semble que ce dernier soit un peu moins soluble que le précédent dans l'éther. Formule : C¹⁰H¹⁸O. Densité de vapeur : 5,98 — 5,94 (théorie : 5,29). L'essence de muscade ne donne pas de sulphydrate cristallin; elle a été purifiée par distillation, mais elle paraît s'altérer dans l'opération. L'analyse du produit passant vers 220° donne

(1) *Journal of the Chemical Society* [2], t. x, p. 1. — 1872.

(2) Diminution de l'indice de réfraction pour une augmentation de température de 10°.

un peu plus de charbon et d'oxygène que n'en exige la formule $C^{10}H^{14}O$. Il reste sans doute un peu d'hydrocarbure. Densité de vapeur: 5,71.

Voici les propriétés physiques de plusieurs essences oxygénées :

		Densité à 20°.	Point d'ébullition.	Indice de réfraction pour A à 20°.	Dispersion.	Rotation pour 10 pouces.
Citronellol	Penang.....	0,8742	200°	1,4563	0,0251	"
	Ceylan.....	0,875	200	1,4594	0,0262	— 13°
Abseinthol.....		0,9267	217	1,4543	0,0243	+ 134
Cajeputol.....		0,9160	174	1,4532	0,0213	— 2 (7)
—	<i>M. crucifolia</i>	0,8960	173	1,4560	0,0239	+ 30
—	<i>M. limarifolia</i>	0,8985	173	1,4651	0,0263	+ 11
—	<i>Euc. oleosa</i>	0,9075	171 — 176	1,4563	0,0227	+ 10
Carvol.....		0,9530	227°	1,4886	0,0345	+ 145
—	Aneth.....	0,9562	"	1,4891	0,0333	+ 108
—	Menthe verte.....	0,9515	225	1,4839	0,0326	— 103
—	—.....	0,9394	225	1,4791	0,0311	— 114
—	Muscade.....	0,9466	224	1,4848	0,0312	+ 31
Essence oxyg. de rose.....		0,881	216	1,4647	0,0283	"
—	géranium indien.....	0,884	"	1,4692	0,0295	— 3
—	<i>Atherosperma</i>	1,0386	224	1,5143	0,0460	+ 10
—	<i>moscatum</i>					
—	bois d'aloès.....	0,8640	200	1,4601	0,0230	"

Sur l'isocyanate et l'isocyanurate de benzyle,

par M. Ed. LETTS (1).

Isocyanate de benzyle : $C^6H^7AzO = Az \begin{Bmatrix} CO \\ C^6H^5.CH^2 \end{Bmatrix}$. Le chlorure de

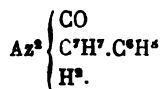
benzyle réagit énergiquement sur le cyanate d'argent : il se dégage des vapeurs très-irritantes. A la distillation, il passe d'abord une huile incolore, puis un liquide jaunâtre qui se concrète en une masse cristalline dure. Le liquide incolore est de l'isocyanate de benzyle contenant encore du chlorure de benzyle qu'il n'a pas été possible de séparer; la nature du produit, qui distille de 175 à 200°, est mise hors de doute par ses transformations. Traité par l'ammoniaque alcoolique, il s'échauffe, et l'on obtient par le refroidissement une bouillie cristalline qui, après ébullition avec de l'eau pour détruire le cyanate non attaqué, fournit par recristallisation de belles aiguilles blanches de *monobenzylurée* : $Az^2 \begin{Bmatrix} CO \\ C^6H^7.H^2 \end{Bmatrix}$, fusible à 144° (à 147°, d'après M. Cannizzaro), soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Cette urée a fourni un chloroplatinate.

Dibenzylurée : $Az^2 \begin{Bmatrix} CO \\ (C^6H^7)^2.H^2 \end{Bmatrix}$. La formation des urées secondaires

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 90. — 1872, n° 3.

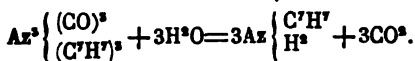
par l'action de l'eau est une réaction caractéristique des isocyanates. Si l'on chauffe l'isocyanate de benzyle à 100° avec de l'eau, il se produit de l'acide carbonique et un liquide qui ne tarde pas à cristalliser. Ces cristaux sont la dibenzylurée que M. Cannizzaro a obtenue par l'action de la chaleur sur la monobenzylurée. La dibenzylurée est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, d'où elle cristallise en aiguilles blanches fusibles à 167°. Son chloroplatinate est très-peu soluble.

Phénylbenzylurée. L'isocyanate de benzyle s'échauffe au contact de l'aniline et donne après refroidissement une masse cristalline brune, donnant par cristallisation dans l'alcool des aiguilles blanches insolubles dans l'eau, fusibles à 168°, et qui constituent la phénylbenzylurée :



Chauffée, cette urée se dédouble en donnant de l'isocyanate de benzyle.

Isocyanurate de benzyle $\text{Az}^3 \begin{cases} (\text{CO})^3 \\ (\text{C}^7\text{H}^7)^3 \end{cases}$. C'est le produit principal de l'action du chlorure de benzyle sur le cyanate d'argent. Il se rencontre dans les produits supérieurs et cristallise par le refroidissement en aiguilles soyeuses lorsqu'on reprend le produit brut par de l'alcool bouillant. Il fond à 157° et bout au delà de 320°; il est insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'éther, soluble dans l'alcool, surtout à l'ébullition. Fondu avec de la potasse, il donne de la benzylamine (réaction caractéristique des isocyanurates) :



Le cyanurate de benzyle, que M. Cannizzaro a obtenu par l'action du chlorure de cyanogène sur l'alcool benzylique, présente les caractères de l'isocyanurate qui vient d'être décrit, et lui est probablement identique; néanmoins, il reste à étudier ses métamorphoses.

Sur l'acide cinnamique, par MM. BEILSTEIN
et KUNLBURG (1).

Purification de l'acide cinnamique. L'acide du styrax, qui contient

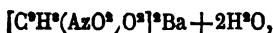
(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 487. — 1871, n° 16.

une résine et souvent de l'acide benzoïque, est délayé dans de l'eau, additionné de carbonate d'ammoniaque solide et abandonné au repos, en ayant soin d'agiter de temps à autre ; la majeure partie de la résine reste insoluble, retenant encore un peu d'acide cinnamique. L'acide cinnamique reprécipité par l'acide chlorhydrique de sa solution ammoniacale, est ensuite soumis à la distillation fractionnée : l'acide benzoïque distille à 246° et l'acide cinnamique à 290° .

Acide nitrohydrocinnamique. D'après MM. Glaser et Buchanan, cet acide fond à 153° et ses sels cristallisent difficilement. Ces chimistes ont opéré sur un mélange de deux acides isomériques qu'on peut séparer par cristallisation dans l'eau. Le moins soluble cristallise en petites aiguilles aplaties et brillantes, fusibles à $163-164^{\circ}$; il est peu soluble dans l'eau bouillante, presque insoluble à froid ; il se dépose en fines aiguilles de sa solution alcoolique bouillante. C'est l'acide *para-nitrohydrocinnamique* :



Son sel barytique cristallise en aiguilles microscopiques :



très-peu solubles dans l'eau froide. Le sel de calcium de même. L'éther $\text{C}^{\circ}\text{H}^{\circ}(\text{AzO}^{\circ})\text{O}^{\circ}.\text{C}^2\text{H}^5$ est en petits cristaux aplatis et incolores, fusibles à $33-34^{\circ}$, facilement solubles dans l'alcool, surtout à chaud.

L'acide chromique transforme cet acide en *acide para-nitrobenzoïque*.

Acide nitro-cinnamique. Il existe de même deux acides nitrocinnamiques isomériques. On traite l'acide cinnamique par de l'acide nitrique fumant, en ayant soin de bien refroidir. L'acide *paranitrocinnamique* est très-peu soluble dans l'alcool. La seconde modification, que d'autres observateurs avaient prise pour un produit d'oxydation, est au contraire très-soluble dans ce liquide.

L'acide *paranitrocinnamique* cristallise dans l'alcool en fines aiguilles fusibles à 265° , peu solubles dans l'éther bouillant, insolubles dans le sulfure de carbone et le pétrole bouillants. Le sel barytique a la composition que lui a trouvée autrefois M. E. Kopp. Aiguilles microscopiques jaunâtres, peu solubles :



perdant $1/2\text{H}^{\circ}\text{O}$ à 100° , et le reste à 150° .

Le sel calcaïque est en courtes aiguilles aplaties, renfermant $2H^2O$.

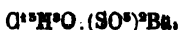
L'éther $C^6H^4(AzO^2)O^2.C^6H^5$ cristallise dans l'alcool en fines aiguilles jaunâtres, fusibles à $138^{\circ},5$ (136° d'après Mitscherlich), presque insolubles dans l'éther froid.

L'acide chromique transforme cet acide en *acide paranitrobenzoïque*.

Acide β -nitrophénylchlorolactique $(C^6H^4(AzO^2)ClO^2)$. Il s'obtient, d'après M. Glaser, par l'action de l'acide hypochloreux sur l'acide β -nitrocinnamique. On dissout 23 gr. de ce dernier avec 25 gr. de cristaux de soude, dans 660^{cc} d'eau, puis on y fait passer un courant de chlore, après avoir refroidi à $+2^{\circ}$. Après 24 heures, on ajoute 50 gr. d'acide chlorhydrique, on filtre et on évapore. Les cristaux qui se séparent fondent à 156° . Cet acide est moins soluble et plus stable que l'acide chlorophénylactique.

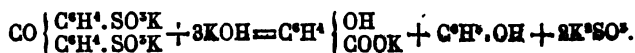
Sur les acides sulfoconjugués de la benzophénone,
par M. W. STAEDTL (1).

La benzophénone se dissout à froid sans altération dans l'acide sulfurique; mais lorsqu'on chauffe, ou bien qu'on traite la benzophénone par l'acide sulfurique fumant, il y a formation d'un acide sulfoconjugué. La solution étendue d'eau et saturée avec du carbonate de baryum, dépose après forte concentration une masse cristalline qui, séparée de l'eau mère et recristallisée, se présente sous la forme de beaux cristaux aciculaires peu solubles dans l'eau, ayant pour formule



Les sels de potassium et de sodium de l'acide *benzophénone-disulfureux* sont très-solubles dans l'eau et n'ont pas encore été obtenus bien cristallisés. Les eaux mères du premier sel barytique contiennent encore un ou plusieurs sels plus solubles, qui paraissent posséder la même composition que le premier.

Le sel de potassium de l'acide benzophénonedisulfureux, fondu avec la potasse, fournit plusieurs produits, parmi lesquels l'auteur a isolé l'acide *paroxybenzoïque*; il paraît en outre se former du phénol et un acide dioxibenzoïque:



(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. VII, p. 553.

Recherche de la pipérine, par M. HAGER (1).

On épuise par de l'alcool le produit traité par de l'hydrate de plomb; on évapore l'alcool et on humecte le résidu de quelques gouttes d'acide azotique, on chauffe et on répète ce traitement jusqu'à ce que le résidu se soit transformé en gouttelettes colorées nageant dans le liquide. Après le refroidissement, on ajoute de la potasse et l'on fait bouillir en faisant barboter dans de l'eau les vapeurs qui se dégagent et qui sont vivement absorbées. L'eau devient ainsi alcaline; son odeur est ammoniacale et poivrée; elle laisse déposer par le repos de petites aiguilles incolores. Cette eau donne, avec l'iodure de potassium, un précipité brun; avec l'acide phosphomolybdique, un précipité jaune soluble dans l'ammoniaque. L'iodure double de cadmium y produit un précipité gélatineux; l'iodomercurate de potassium, un précipité blanc soluble dans les acides étendus; le chlorure mercurique, un précipité blanc; le tannin, un précipité blanchâtre soluble dans les acides. Les chlorures de platine et d'or, le sulfocyanate de potassium n'y produisent rien. L'acide picrique y donne, après addition d'acide sulfurique étendu, un précipité jaune.

Sur un nouveau glucoside coloré, par MM. H. LUDWIG et H. MULLER (2).

Les auteurs ont retiré du *Melampyrum arvense* un glucoside ayant beaucoup d'analogie avec la *rhinantine*. Les graines broyées sont épuisées par de l'alcool fort, la solution alcoolique évaporée à consistance sirupeuse; le résidu est ensuite repris par l'eau pour séparer la matière grasse et évaporé de nouveau, puis traité par 15 fois son poids d'eau mélangée de volumes égaux d'alcool et d'éther. La solution brune qu'on obtient ainsi, privée de l'éther et d'une partie de l'alcool par la distillation, abandonne, lorsqu'on l'expose sur l'acide sulfurique, une masse mamelonnée formée de petites aiguilles d'un rouge-brun qui, par dissolution dans l'alcool absolu et par recristallisation, s'obtiennent tout à fait incolores.

Sur la nataloine, par M. F. A. FLUCKIGER (3).

L'auteur a retiré de l'aloès du Natal, par l'alcool, un principe

(1) *Chemisches Centralblatt*, t. III, p. 96. — 1872, n° 6.

(2) *Archiv für Pharmacie*, t. CXCIX, p. 6.

(3) *Archiv für Pharmacie*, t. CXCIX, p. 11.

cristallisé qui se distingue de l'aloïne en ce qu'il ne perd pas d'eau par son exposition sur l'acide sulfurique; il ne commence à perdre de poids que vers 160°, en s'altérant. Chauffé plus fort, il brunit et fond. La *nataloïne* est soluble dans l'acide sulfurique concentré; cette solution est précipitée par l'eau, mais sans perdre sa couleur brune. La solution sulfurique, traversée par un courant de vapeurs nitreuses ou additionnée d'un cristal de salpêtre, prend une belle coloration verte qui passe rapidement au rouge, puis au bleu. Le chlorate de potasse y produit aussi une coloration verte passagère. Le chromate de potasse y produit la même coloration qu'avec la strychnine. L'aloès du Natal, qui est très-riche en nataloïne, produit également ces colorations, ce qui le distingue des aloès du Cap, des Barbades, de Zanzibar.

La nataloïne, chauffée vers 70°, avec de l'acide nitrique de 1,30 de densité, donne une solution rouge devenant peu à peu jaune. L'auteur n'a trouvé dans cette solution que de l'acide oxalique et point d'acide picrique. Ce dernier, d'après M. Stenhouse, se produit par l'action de l'acide azotique sur l'aloès.

La nataloïne renferme $C^{14}H^{18}O^{16}$; c'est la composition de l'*aloïne* hydratée.

L'*aloès de Zanzibar* fournit un principe cristallin qui paraît différent de la nataloïne et de l'aloïne, retirée par Smith de l'aloès des Barbades.

CHIMIE APPLIQUÉE.

Emploi du silicate de soude dans la fabrication du savon,
par M. Guido SCHNITZER (1).

L'emploi du silicate de soude, introduit autrefois dans la fabrication des savons de suif et d'huile d'olive, a été de nouveau abandonné, son incorporation étant difficile dans ces savons, à cause de leur dureté et parce qu'il occasionne facilement le dessalage. Mais il donne de bons résultats pour les savons aux huiles de palme et de coco, dont il augmente l'alcalinité ainsi que la dureté, et dont il facilite la conservation. Cet emploi est à recommander

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCIII, p. 129. — Février 1872.

pour les savons de toilette. Deux échantillons de savon de toilette de Vienne ont donné à l'analyse :

	Savon rouge marbré.	Savon rouge parfumé.
Soude	12	12,5
Silice.....	10	8,5
Eau	80	33,0
Acides gras	48	46,0

On introduit de la soude à 38° B. dans de l'huile de palme fondue (41 à 44°) jusqu'à homogénéité parfaite, puis la lessive de silicate marquant 36° B.; on y ajoute la couleur (couleur d'aniline dissoute dans la glycérine) avant le moulage.

L'opération peut se faire en petit avec 180 grammes d'huile de palme, 100 grammes de lessive de soude et 140 grammes de lessive de silicate.

L'auteur a fait une série d'essais pour arriver à obtenir un silicate aussi riche que possible en silice, sans diminuer sa solubilité. En le préparant directement par le sulfate de soude (280 p. sable, 120 p. sulfate de soude calciné, 20 p. coke), on obtient un silicate renfermant du sulfure de sodium; il vaut mieux le préparer par le carbonate de soude, aussi riche que possible, et le sable. Dans le premier cas, le rapport de la soude à la silice, dans le silicate, est 1:3,2 (ce silicate est plus difficilement soluble); dans le second cas, il varie de 1:2,6 à 1:2,9.

En reprenant par la soude étendue le résidu insoluble de ces silicates, concentrant à 40° et laissant refroidir, l'auteur a obtenu un silicate cristallisé en lamelles, $\text{NaO.SiO}^2 + 8\text{HO}$, dont la solution saturée à froid marque 27° B.

Lavage de la laine au silicate de soude (1).

On lave pendant dix à quinze minutes la laine brute dans un bain chauffé à 56-62°, renfermant 1 litre et demi de solution de silicate neutre par 100 litres d'eau; de là on la passe dans un second bain, chauffé à 45-50° et renfermant seulement 1 litre de silicate, dans lequel on l'agite pendant dix minutes; on laisse refroidir et on lave au ruisseau.

Pour les laines ordinaires, on ajoute 100 grammes de soude calcinée par litre de silicate.

(1) *Reimanns Faerberzeitung*, 1872, n° 3.

Teinture sur soies, laines et laines-coton en nuances aurore, mordorée, acajou, laque, alican, avanturine, écu-reuil, etc. (1).

On prépare facilement ces diverses nuances en mélangeant le marron d'aniline et la fuchsine. Il suffit, pour obtenir le résultat désiré, de faire varier les proportions de marron ou de fuchsine. Les quantités de matières à employer pour une nuance moyenne, soit la garance ou l'acajou, sont :

Pour 10 kilog. de fils ou tissus.	
Fuchsine.....	60 gr.
Marron d'aniline.....	30 —

Si l'on veut une nuance mordorée, il faudra augmenter la quantité de marron.

Les procédés de teinture sont les mêmes que ceux employés pour teindre avec la fuchsine ou le marron séparément : le bain est légèrement acidulé, les soies sont teintes à 50°; les laines exigent à la fin de l'opération que le bain soit porté à l'ébullition. Si l'on veut teindre des chaînes coton ou des tissus de coton, il faut d'abord les engaller au sumac et teindre sur bain savonneux tiède et sans acide; on avive, seulement à la fin, dans une eau contenant 1 gr. d'acide sulfurique par 1500 gr. d'eau.

Nouveau mode de blanchissage.

On délaye 1 kil. de savon dans 25 litres d'eau chaude, de manière à pouvoir y maintenir la main. On y ajoute ensuite 60 gr. d'essence de térébenthine et 75 gr. d'ammoniaque liquide. On brasse le mélange et l'on y trempe ensuite le linge, qu'on laisse en contact pendant deux à trois heures, en ayant soin de fermer le baquet aussi hermétiquement que possible.

Le linge est ensuite traité comme à l'ordinaire.

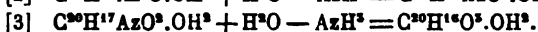
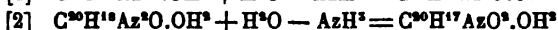
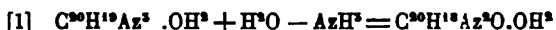
On peut se servir une seconde fois de la lessive en y ajoutant 20 gr. d'essence de térébenthine et 25 gr. d'ammoniaque.

Ce procédé présente, outre l'économie de temps, de travail et de combustible, l'avantage de ne pas abîmer autant le linge que l'emploi du sel de soude.

(1) *Moniteur de la teinture.* — 5 février 1872.

**Sur un nouveau mode de décomposition de la rosaniline,
par M. C. LIEBERMANN (1).**

L'auteur a fait agir l'eau à une température élevée sur la rosaniline, dans l'espoir d'arriver à l'acide rosolique par remplacements successifs de AzH par O :



(Acide rosolique ?)

A 220° l'eau est presque sans action sur la rosaniline et sur ses sels. Mais si l'on maintient pendant quelques heures la température à 235°, on trouve dans les tubes, après refroidissement, une solution d'un rouge vineux, à réaction alcaline, un peu de résine et des aiguilles rouges; il n'y a aucune pression, et l'on remarque l'odeur du phénol et de l'ammoniaque; la production du phénol n'est que le résultat d'une action secondaire. La solution filtrée laisse déposer par l'évaporation, en dégageant AzH³, des cristaux incolores, qui rougissent peu à peu, se dissolvent dans l'eau bouillante et dans l'alcool avec une coloration rouge. Ce corps, dont le dosage d'azote s'accorde avec



est un acide faible, soluble dans l'ammoniaque avec une couleur rouge cerise; l'acide chlorhydrique le reprécipite de cette solution, mais un excès le redissout; les solutions sont décolorées par les agents réducteurs.

Le résidu des tubes, lavé à l'eau et repris par de l'eau bouillante, cède à celle-ci un corps qui s'en sépare par le refroidissement en cristaux semblables à la rosaniline, ayant la quantité d'azote exigée par la formule



Les propriétés de ce corps sont alcalines; il est précipité par les alcalis et forme un chloroplatinate oléagineux. Il fond à 176°.

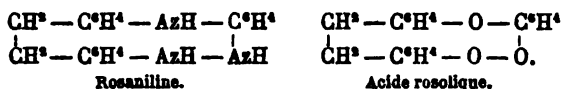
Si la température a atteint 245°, les phénomènes sont les mêmes, mais les cristaux, au lieu d'être rouges, sont jaunes; les corps produits ont la même composition, sauf quelques dixièmes pour 100 d'hydrogène en plus: ce sont évidemment les leuco-dérivés des corps précédents.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 144. — 1872, n° 4.

Pour arriver à un produit non azoté, il faut faire agir l'eau sur la fuchsine à 270-280°; l'auteur a obtenu ainsi une solution ammoniacale tenant en dissolution des cristaux aciculaires jaunes, renfermant encore 1 pour 100 d'azote.

Si l'on ajoute un peu d'acide chlorhydrique à l'eau, on dédouble le sel de rosaniline en aniline et toluidine.

Il est à remarquer que la rosaniline fournit du phénol par l'action de l'eau, ce qui, d'après M. Berthelot, n'a pas lieu avec l'aniline. L'auteur pense que la rosaniline renferme le groupe AzH , et non AzH^2 ; l'acide rosolique qui en dérive ne doit pas dans ce cas contenir d'hydroxyle. C'est ce qui est exprimé par les formules :



Rosaniline.

Acide rosolique.

L'acide rosolique se dissout bien dans les alcalis, mais on n'en a pas pu obtenir de sels définis, et ceux-ci résultent simplement d'une addition de KHO , et non d'une substitution de KO à l'hydroxyle. L'acide rosolique de MM. Kolbe et Schmitt et l'aurine de MM. Dale et Schorlemmer renferment H^2 de moins.

Revue des Brevets français.

92134. — *Procédé et appareil pour produire l'ozone.* LOEW, 4 juillet 1871.

L'inventeur décrit une série d'appareils dans lesquels il fait brûler du gaz à l'aide d'un brûleur ou bec Bunsen; la hauteur de la flamme doit être environ de $1/5$ de la hauteur totale de la flamme produite lorsque le robinet est ouvert complètement; puis il fait arriver un courant d'air ou d'oxygène qu'il dirige à travers et au tiers environ de ladite flamme. L'ozone ainsi produit est mélangé d'un peu d'acétylène et de gaz nitreux.

92135. — *Procédé de fabrication des hydrates de soude et de potasse.* MARTIN, 5 juillet 1871.

Le procédé décrit dans le brevet consiste à faire réagir la chaux et la magnésie hydratée sur le chlorure de sodium ou de potassium, puis à décomposer ensuite le mélange par la chaleur; le chlorure de magnésium formé se décompose en magnésie pouvant servir à une nouvelle opération et en acide chlorhydrique. Dans une addition, l'inventeur propose l'emploi de l'alumine ou de la silice hydratée,

agissant sur le chlorure de sodium en présence de la chaux et de la magnésie anhydre.

92209. — *Couleur puce-grenat de naphtylamine, obtenue en impression et en teinture sur fils et tissus de coton et de soie, par l'action combinée des acides chlorique et chromique sur la naphtylamine.* LAMY fils, 1^{er} juillet 1871.

A un épaississant convenable on ajoute du chlorate de potasse, un sel de cuivre ou de fer et de l'acide hydrofluosilicique, on imprime ce mélange et on l'expose pendant un certain temps dans les chambres à oxyder. On passe alors les tissus dans une solution d'acide chromique, produite en dissolvant le bichromate de potasse dans l'eau en présence d'un acide tel que l'acide chlorhydrique, sulfurique, nitrique, hydrofluosilicique. Il ne reste plus pour développer la nuance qu'à passer les tissus dans de l'ammoniaque, puis dans une solution d'eau de chlore.

La teinture des fils se fait en employant les mêmes agents et en opérant par voie humide et trempage.

92214. — *Perfectionnement dans la fabrication du superphosphate de chaux.* TANNER, 13 juillet 1871.

Le procédé employé consiste à faire réagir sur les phosphates de chaux, et suivant la quantité de chaux qu'ils renferment, une proportion d'acide chlorhydrique, sulfurique, phosphorique, oxalique, calculée de manière à les transformer en superphosphate de chaux.

92288. — *Procédé de saturation par l'acide sulfureux gazeux, pour l'obtention de divers produits industriels et commerciaux.* CHAUDET, 10 août 1871.

L'acide sulfureux gazeux est produit par les méthodes ordinaires, et il est dirigé dans cet état dans les résidus des fosses d'aisance sur place ou dans les fosses d'évaporation, les eaux de lavage des laines, les eaux ammoniacales provenant de la distillation de la houille, les eaux de savon, etc., de manière à produire avec les bases des sulfites et à révivifier les matières grasses.

92312. — *Procédé de caustification des sulfates de potasse et de soude.* TESSIÉ DU MOTAY, 26 juillet 1871.

Dans un appareil pouvant supporter une pression de 2 à 20 atmosphères et disposé de manière à pouvoir être maintenu à une température de 0 à -20°, soit directement par de la glace, soit par l'emploi d'un mélange réfrigérant, ou du froid produit par un appareil Carré, on fait réagir pendant douze heures un mélange

de sulfate de soude ou de potasse, de chaux caustique et d'eau. On obtient en alcalis caustiques 75 à 80 p. 100. La quantité de sulfate non décomposée est séparée des alcalis, soit par cristallisation, soit par double décomposition avec la baryte caustique.

92313. — *Procédé de fabrication du chlore et des hypochlorites.* TESSIÉ DU MOTAY, 26 juillet 1871.

L'inventeur propose, pour remédier à l'inconvénient résultant de la quantité de gaz inertes produits lors de la décomposition du chlorure de manganèse par un courant d'air et de vapeurs d'eau : 1^o de faire réagir l'acide chlorhydrique gazeux sur un mélange de chaux et de peroxyde de manganèse chauffé : il obtient ainsi une première quantité de chlore pur ; 2^o de diriger sur le chlorure de manganèse, ou le mélange de chlorure de manganèse et de chlorure de calcium chauffés au rouge, un courant d'air ou d'oxygène, et de recevoir les produits gazeux qui en résultent (oxygène et chlore) dans des touries contenant en solution du chlorure de manganèse mélangé avec un lait de chaux en excès : il se forme des hydrates de peroxyde de manganèse et des hypochlorites de chaux. — En décomposant ces derniers par l'acide chlorhydrique, on dégage une nouvelle quantité de chlore, non mélangée de gaz inertes et qu'il est très-facile alors, comme pour la première, de faire absorber dans les chambres à condensation. Enfin on régénère l'acide chlorhydrique combiné avec la chaux en traitant le chlorure de calcium par le carbonate de magnésie, et en décomposant par la chaleur le chlorure de magnésium obtenu ; on peut du reste remplacer directement, lors de la première réaction, la chaux par la magnésie, et éviter cette dernière opération.

92322. — *Procédé pour extraire l'ammoniaque.* BLANCHARD, BANG et PROVOST, 1^{er} août 1871.

Les liquides contenant des sels ammoniacaux sont mélangés avec de la chaux caustique ; on insuffle alors un violent courant d'air très-divisé, dans toute la masse, puis on fait traverser le mélange d'air et d'ammoniaque entraîné à travers des solutions contenant de l'acide chlorhydrique, sulfurique, phosphorique, ou du phosphate de magnésie. (Le courant d'air peut être produit par pression ou au moyen du vide.)

92345. — *Procédé de transformation des sulfures de potassium, sodium et baryum, en potasse, soude et baryte.* TESSIÉ DU MOTAY, 28 juillet 1871.

L'inventeur décrit dans son brevet deux méthodes. La première consiste à faire réagir sur le sulfure de potassium l'oxyde de plomb, puis à décomposer le sulfure de plomb produit par l'acide chlorhydrique. Le chlorure de plomb obtenu, traité par la chaux ou la magnésie, donne de nouveau de l'oxyde de plomb et des chlorures de calcium ou de magnésium, lesquels, par la chaleur, abandonnent l'acide chlorhydrique. L'hydrogène sulfuré est brûlé dans des chambres spéciales et peut ainsi être utilisé.

La seconde méthode comprend le traitement des sulfures de potassium, de sodium ou de baryum par les fluosilicates de potasse, de soude ou de baryte; la solution aqueuse du mélange des deux corps est maintenue à l'ébullition; il se dégage de l'hydrogène sulfuré, tandis que la silice se dépose à l'état insoluble. Les fluorures alcalins résultant de cette réaction sont décomposés par la chaux ou le carbonate de chaux, et transformés en soude caustique ou en carbonate de soude. On peut encore décomposer les fluorures alcalins par le carbonate de baryte en présence d'un courant d'acide carbonique; il se produit ainsi des carbonates alcalins, tandis qu'il se forme du fluorure de baryum; enfin ce dernier, décomposé par la chaux caustique, donne de la baryte caustique et du fluorure de calcium.

Dans une addition, l'inventeur propose de remplacer l'oxyde de plomb par l'oxyde de zinc, le sulfure de zinc étant plus facilement décomposable par l'acide chlorhydrique. En outre, traité par un courant d'air ou d'oxygène, ou de vapeurs nitreuses, le sulfure de zinc peut être encore facilement amené à l'état de sulfate de zinc. Ce dernier, chauffé avec le chlorure de sodium, donne naissance à du sulfate de soude et à du chlorure de zinc qu'il est facile de transformer en oxyde de zinc au moyen de la chaux ou de la magnésie.

92346. — *Procédé continu de la fabrication de l'ammoniaque.*
TESSIE DU MOTAY, 28 juillet 1871.

Les azotures de titane $TiAz$, Ti^2Az^2 sont chauffés dans un courant d'hydrogène; il se forme de l'ammoniaque et un azoture de titane correspondant à la formule $TiAz^2$. Ce dernier, chauffé en présence d'un gaz inerte, azote ou oxyde de carbone, se décompose en $TiAz + Ti^2Az^2$. Il suffit donc, d'après l'inventeur, pour produire de l'ammoniaque, d'alterner les courants d'hydrogène et d'azote et d'élever à un moment donné la température.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Action de l'iodure plombique sur quelques acétates métalliques,
par M. TOMMASI.

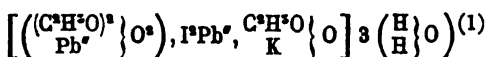
L'iodure plombique, en réagissant sur les acétates métalliques, donne lieu à diverses réactions, qui varient suivant la nature de l'acétate que l'on a employé. Les acétates peuvent être divisés à cet égard en trois groupes :

1^{er} GROUPE. — *Acétates qui se combinent à l'iodure plombique.* — Dans ce groupe, il n'y a qu'un seul acétate : c'est l'acétate de potassium.

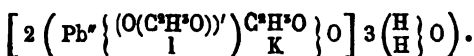
2^e GROUPE. — *Acétates qui, en réagissant sur l'iodure plombique, donnent lieu à des phénomènes de double décomposition.* — Diacétate de cuivre, acétate mercurique.

3^e GROUPE. — *Acétates qui n'agissent vis-à-vis de l'iodure plombique que comme de simples dissolvants.* — Tels sont les acétates de sodium, d'ammonium, de baryum, de fer, etc.

1^{er} Groupe. — Combinaison de l'iodure plombique avec l'acétate de potassium; iodacétate plombique acéto-potassique :



ou

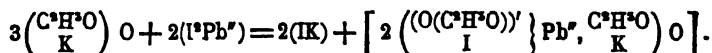


Pour obtenir ce composé, on se sert du procédé suivant : on chauffe à feu nu, dans une capsule en porcelaine, 2 molécules d'acétate de potassium préalablement dissoutes dans 15 centimètres cubes d'eau distillée; quand cette solution commence à bouillir, on y ajoute, par petites quantités à la fois, 1 molécule d'iodure plombique, et l'on maintient l'ébullition jusqu'à ce que tout l'iodure plombique ait été entièrement dissous, et que le contenu de la cap-

(1) O=16; C=12; Pb=207.

sule, d'orangé qu'il était au commencement de l'opération, soit d'un jaune extrêmement pâle. Ce changement de teinte n'est pas difficile à saisir, il se fait pour ainsi dire brusquement.

Voici la réaction qui a lieu entre l'iodure plombique et l'acétate de potassium :



Dès que la capsule commence à se refroidir, le liquide se prend en une masse amorphe d'un jaune paille. Pour faire cristalliser celle-ci, il suffit de la chauffer pendant quelques minutes avec douze fois son poids d'alcool absolu. La solution alcoolique est ensuite décantée dans un cristalliseur, qui doit être aussitôt placé sous une cloche renfermant de la chaux vive. Dans ces conditions, la liqueur ne tarde pas à laisser déposer une assez grande quantité de petites lamelles cristallines d'un blanc nacré très-brillant. On recueille celles-ci sur un filtre, qui a été préalablement séché et lavé à l'alcool absolu, on les laisse s'égoutter sous une cloche renfermant de la chaux vive, et l'on achève enfin leur dessiccation dans le vide.

L'iodacétate plombique acéto-potassique, cristallisé et pur, présente les propriétés suivantes :

Exposé au contact de l'air humide, il jaunit en se décomposant partiellement, en mettant une certaine quantité d'iodure plombique en liberté.

Chauffé dans un tube à essai au bain de paraffine, à 140°, il n'éprouve aucune altération ; à partir de 180°, il acquiert une légère teinte jaune et s'attache aux parois du tube.

L'eau, à la température ordinaire, le décompose immédiatement en acétate de potassium, iodure plombique et acétate plombique.

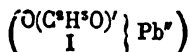
Les alcools méthylique, éthylique et amylique, l'acide formique et acétique le décomposent également.

L'alcool absolu et l'acétate d'éthyle anhydre le dissolvent à chaud en grande quantité. Ces solutions se prennent en masses cristallines par le refroidissement. L'acide sulfurique concentré le décompose en acide acétique, vapeurs d'iode, et en sulfates de plomb et de potassium.

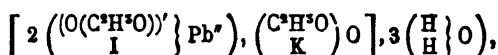
L'analyse de ce composé a donné des résultats conduisant à la formule brute :



Cette formule peut être traduite par la suivante, qui ne serait autre chose qu'une combinaison de 2 molécules d'acéto-iodhydrine plombique:



avec 1 molécule d'acétate de potassium :



ce serait de l'acéto-iodhydrine plombique acéto-potassique, ou bien de l'iodacétate plombique acéto-potassique.

2° *Groupe.* — Acétates qui font la double décomposition avec l'iodure plombique.

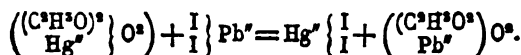
Acétate de cuivre. — 25 centimètres cubes de solution renfermant 18^{gr} de ce sel pour 100^{gr} d'eau dissolvent à l'ébullition 3 grammes d'iodure plombique. On constate, pendant la dissolution de l'iodure, un dégagement de vapeurs d'iode, en même temps que la solution d'acétate, de bleue qu'elle était, se trouble et acquiert une teinte verte. Cette liqueur filtrée abandonne sur le filtre une poudre brune; celle-ci est composée par une certaine quantité d'iodure plombique, mélangé à du protoxyde de cuivre et à des traces d'iode. Quant à la liqueur filtrée, elle est constituée essentiellement par du diacétate plombique. Il suffit, en effet, d'agiter ce liquide avec du sulfure de carbone, pour que celui-ci se colore en violet-améthyste, tandis que la liqueur qui surnage redevient bleue. Une goutte d'acide sulfurique ajoutée à la liqueur verte y détermine un léger trouble dû à la formation de quantités minimales de sulfate de plomb.

Acétate mercurique. — Si l'on ajoute 7 grammes d'iodure plombique à une solution bouillante d'acétate mercurique renfermant :

Acétate mercurique....	5 grammes
Eau distillée.....	20 centimètres cubes

on remarque à l'instant même la formation d'un précipité rouge d'iodure mercurique.

La réaction se passe de la manière suivante :



Il est assez curieux de voir un composé à peu près insoluble,

comme l'iodure plombique, donner naissance à de l'iodure mercurique, qui est lui-même fort peu soluble.

3^e Groupe. — Acétates qui dissolvent simplement l'iodure plombique.

Acétate de sodium. — L'iodure plombique se dissout avec beaucoup de facilité dans une solution d'acétate de sodium; 1 gramme d'iodure se dissout aisément dans 50 centimètres cubes de solution saturée et froide d'acétate de sodium, ou bien dans 25 centimètres cubes de cette même solution bouillante.

Quelques gouttes d'acide acétique ajoutées à une solution d'acétate de sodium augmentent de beaucoup son pouvoir dissolvant par rapport à l'iodure plombique. C'est ainsi que 50 centimètres cubes de solution d'acétate, acidifiée par $\frac{1}{4}$ de centimètre cube d'acide acétique cristallisable, peuvent dissoudre jusqu'à 6 grammes d'iodure. Une plus grande quantité d'acide acétique n'augmenterait pas la solubilité de l'iodure plombique.

Dans une note adressée, il y a quelque temps, à la Société royale de Pharmacie de Bruxelles, j'ai indiqué plusieurs applications que l'on pourrait faire en pharmacie et en médecine, de la grande solubilité de l'iodure plombique dans une solution d'acétate de sodium.

L'action que l'iodure plombique exerce sur les autres acétates n'ayant que fort peu d'importance, je me bornerai seulement à indiquer les quantités d'iodure qui peuvent se dissoudre à chaud dans 10 centimètres cubes de solution concentrée de quelques acétates les plus importants :

Acétats de lithium.....	1,8
— ammonium.....	16,0
— calcium.....	2,3
— baryum.....	2,0
— magnésium.....	1,0
— zinc.....	traces.
— aluminium.....	traces.
— fer.....	1,0
— cobalt.....	0,5
— chrome.....	2,0
— uranium.....	traces.

Ces expériences ont été commencées au laboratoire de chimie du musée de l'Industrie de Bruxelles, et achevées au laboratoire de M. Schützenberger à la Sorbonne.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur les phénomènes de l'affinité d'après des constantes
thermochimiques, par M. J. THOMSEN (1).

Les recherches de l'auteur sur l'affinité de l'azote pour l'hydrogène l'ont amené à revenir sur un fait qu'il a signalé, il y a longtemps, savoir que ces affinités s'exercent suivant les multiples d'une même constante. Une pareille loi, si elle se vérifie, est d'une grande importance au point de vue de l'étude de l'affinité. Les exemples suivants, tirés des expériences les plus concordantes, viennent à l'appui de cette loi.

Formation des oxydes du soufre. — La réaction du chlore sur l'acide sulfureux aqueux dégage 73906^{cal}; l'absorption de chaque molécule de SO² par l'eau en dégage 7698. Si à ces nombres on ajoute ceux que l'auteur a trouvés pour l'affinité de l'hydrogène pour le chlore et pour l'oxygène, on a (O=16) :

$$\begin{aligned}(\text{SO}^2\text{Aq}, \text{Cl}^2) &= 73906^c \\ (\text{SO}^2, \text{Aq}) &= 7698 \\ (\text{H}, \text{Cl}, \text{Aq}) &= 39315 \\ (\text{H}^2, \text{O}) &= 68376.\end{aligned}$$

On déduit de ces valeurs, pour la réaction SO², O, Aq, le nombre 71350, en remplaçant dans les équations suivantes chaque expression par sa valeur numérique en calories :

$$(\text{SO}^2, \text{Aq}) + (\text{SO}^2\text{Aq}, \text{Cl}^2) = (\text{SO}^2, \text{Cl}^2, \text{Aq})$$

et

$$(\text{SO}^2, \text{Cl}^2, \text{Aq}) = \text{SO}^2, \text{O}, \text{Aq} + 2(\text{Cl}, \text{H}, \text{Aq}) - (\text{H}^2, \text{O}).$$

D'un autre côté, la dissolution de l'acide sulfurique dans l'eau dégage (SO²H², Aq) = 17848^{cal}.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 170. — 1872, n° 5.

Ce nombre est le quart de 71350, qui exprime la chaleur dégagée par la formation de l'acide sulfurique; on a donc :

$$(\text{SO}^2, \text{O}, \text{Aq}) = 71350 = 4.17837^{\circ}.$$

La formation de l'acide sulfurique dégage, d'après les expériences de MM. Favre et Silbermann (mais non avec le calorimètre à mercure), 71072 calories. On a donc la série :

$$(\text{S}, \text{O}^2) = 71072 = 4.17763 \quad (\text{Favre et Silbermann}).$$

$$(\text{SO}^2, \text{O}, \text{Aq}) = 71350 = 4.17837 \quad (\text{Thomsen}).$$

$$(\text{SO}^4\text{H}^2, \text{Aq}) = 17848 = 1.17848 \quad (\text{Thomsen}).$$

$$\text{SO}^2, \text{O}, \text{H}^2\text{O} = 53502 = 3.17834 \quad (\text{Thomsen}).$$

$$\text{S}, \text{O}^2, \text{H}^2\text{O} = 124574 = 7.17796$$

$$\text{S}, \text{O}^2, \text{Aq} = 142422 = 8.17803.$$

Ainsi, les valeurs des affinités dans les phénomènes ci-dessus sont les multiples d'une constante commune, et cette constante est environ 17810^{cal}.

OXYDES DE L'AZOTE.—De l'oxyde d'azote et de l'oxygène secs furent dirigés dans une capsule de platine placée dans le calorimètre à eau; de là les gaz combinés et mélangés passaient dans un second calorimètre, où ils étaient reçus dans de l'eau. Enfin la solution aqueuse fut oxydée par le chlore pour transformer l'acide azoteux en acide azotique, et la chaleur dégagée fut également mesurée. Voici les résultats numériques de ces expériences :

$$(\text{Az}^2\text{O}^2, \text{O}^2) = 39135^{\text{cal}}$$

$$(\text{Az}^2\text{O}^4, \text{Aq}) = 15505$$

$$(\text{Az}^2\text{O}^4\text{Aq}, \text{Cl}^2) = 28554.$$

On ne reconnaît pas immédiatement la constante à l'examen de ces nombres; mais si l'on additionne les deux premiers, on trouve :

$$(\text{Az}^2\text{O}^2, \text{O}^2, \text{Aq}) = 54641^{\text{cal}} = 3.18214,$$

soit environ trois fois la constante; la cause de cette anomalie apparente tient à ce que le peroxyde d'azote se trouve dans un état de dissociation partielle, ce qui augmente la quantité de chaleur observée de 2700^{cal} environ. Cet état cesse lorsque les gaz sont absorbés par l'eau, et la chaleur dégagée par cette absorption en est diminuée d'autant; de telle sorte que la somme des deux chaleurs dégagées est un nombre normal.

D'un autre côté, on a :

$$(\text{Az}^2\text{O}^4, \text{Aq}, \text{Cl}^2) = (\text{Az}^2\text{O}^4, \text{Aq}, \text{O}) + 2(\text{H}, \text{Cl}, \text{Aq}) - \text{H}^2\text{O},$$

d'où l'on tire, en remplaçant chacune de ces expressions par sa valeur :

$$(\text{Az}^2\text{O}^4, \text{Aq}, \text{O}) = 68376 + 28554 - 78630, \text{ soit } 18300^{\text{cal}}.$$

On peut calculer de même pour la formation de l'acide azoteux :

$$(\text{Az}^{\circ}\text{O}^{\circ}, \text{O}, \text{Aq}) = 36341 = 2.18170^{\text{cal}}.$$

Quant à la chaleur exprimant l'affinité de l'oxygène pour l'azote dans le bioxyde, l'auteur n'a pas encore pu la déterminer.

L'affinité dans le protoxyde d'azote a été fixée par MM. Favre et Silbermann à -17448^{cal} . Dans la combustion de l'hydrogène ou de l'oxyde de carbone dans le protoxyde d'azote, il se forme toujours un peu de vapeurs nitreuses, ce qui rend les résultats incertains. L'auteur a trouvé en moyenne le nombre -18316^{cal} . On a donc le tableau suivant :

$(\text{Az}^{\circ}\text{O}^{\circ}, \text{O}^{\circ})$	$= 39136^{\text{cal}}$	} Relation anormale. (Voir plus haut.)
$(\text{Az}^{\circ}\text{O}^{\circ}, \text{Aq})$	$= 15505$	
$(\text{Az}^{\circ}, \text{O})$	$= -18316 = -1.18316^{\text{cal}}$	
$(\text{Az}^{\circ}\text{O}^{\circ}\text{Aq}, \text{O})$	$= +18300 = +1.18300$	
$(\text{Az}^{\circ}\text{O}^{\circ}, \text{O}, \text{Aq})$	$= 36341 = 2.18170$	
$(\text{Az}^{\circ}\text{O}^{\circ}, \text{O}^{\circ}, \text{Aq})$	$= 54641 = 3.18214$	
$(\text{Az}^{\circ}\text{O}^{\circ}, \text{O}^{\circ}, \text{Aq})$	$= 72941 = 4.18235$	

Le facteur commun est ici en moyenne 18260^{cal} . Les derniers nombres font voir que la chaleur dégagée augmente de 18300^{cal} pour chaque atome d'oxygène fixé.

OXYDES DU MANGANESE. — La série de ces oxydes présenterait un grand intérêt, au point de vue thermochimique, mais cette étude est soumise à de grandes difficultés, et l'auteur n'a pas encore pu la terminer; cependant il l'a poussée assez loin pour avoir la certitude que les affinités s'y exercent suivant une constante commune, et que la chaleur dégagée diffère d'une constante pour chaque atome d'oxygène, mais en sens inverse de ce qui s'observe pour les oxydes de l'azote.

FORMATION DES SULFATES. — Nous nous contenterons de reproduire le tableau auquel arrive l'auteur, soit par ses propres expériences, soit par celles d'autres physiciens, et qui se résume par la proposition suivante : *Lorsqu'il y a réaction entre un métal, de l'oxygène et de l'acide sulfurique très-étendu et qu'il en résulte une solution de sulfate, la chaleur dégagée est le multiple d'une constante :*

$(\text{Cu}, \text{O}, \text{SO}^{\circ}\text{Aq})$	$= 56216^{\text{cal}} = 3.18705$	}
$(\text{Pb}, \text{O}, \text{SO}^{\circ}\text{Aq})$	$= 75550(1) = 4.18888$	
$(\text{Fe}, \text{O}, \text{SO}^{\circ}\text{Aq})$	$= 93861 = 5.18772$	
$(\text{Cl}, \text{O}, \text{SO}^{\circ}\text{Aq})$	$= 54282 = 3.18094$	
$(\text{Zn}, \text{O}, \text{SO}^{\circ}\text{Aq})$	$= 103460 = 6.18077$	
$(\text{Mg}, \text{O}, \text{SO}^{\circ}\text{Aq})$	$= 180920 = 10.18892$	

(1) Le sulfate de plomb étant insoluble, ce nombre est corrigé comme s'il restait dissous.

Quelques-uns de ces nombres auront besoin de rectification, mais ils suffisent pour mettre en évidence l'existence d'une constante. Les métaux ci-dessus paraissent sous ce rapport se partager en deux groupes, l'un pour lequel la constante moyenne est 18790, l'autre pour lequel elle est 18090; cette différence cependant, qui n'est que de $4 \frac{1}{2}\%$, n'est pas plus grande que celle qui s'observe dans d'autres déterminations physico-chimiques.

Si l'on veut remonter à la formation des sulfates par leurs éléments en y faisant entrer

$$(S, O^2, Aq) = 142422 = 8.17803^{cal},$$

on a

$$\begin{aligned} (Cu, S, O^2, Aq) &= 198638^{cal} = 11.18058^{cal} \\ (Pb, S, O^2, Aq) &= 217951 = 12.18163 \\ (Fe, S, O^2, Aq) &= 236283 = 13.18176 \\ (Cd, S, O^2, Aq) &= 196704 = 11.17882 \\ (Zn, S, O^2, Aq) &= 250882 = 14.17920 \\ (Mg, S, O^2, Aq) &= 323342 = 18.17963. \end{aligned}$$

REMARQUES ET CONCLUSIONS. — Y a-t-il une constante unique ou plusieurs constantes? C'est ce qu'il n'est pas encore possible de décider. Quant à celles qui sont mises en évidence plus haut, on peut les envisager comme identiques. La grandeur de la constante est indiquée par la chaleur dégagée dans les affinités les plus simples, telles que (Az^2O^2Aq, O) , (SO^2H^2, Aq) , (Az^2, O) . Il n'est pas dit que chaque nombre observé doive être un multiple de cette constante, car il faut que les corps, avant et après la réaction, se trouvent dans un état comparable.

Après avoir fait ressortir l'importance de ces résultats au point de vue de l'étude des forces moléculaires, l'auteur rappelle qu'en 1854 déjà il a développé cette idée (1) :

« Il est à remarquer que les valeurs de (R, O, SO^2Aq) représentent les multiples d'une seule et même valeur; on a notamment pour

$$\begin{aligned} Zn..... (R, O, SO^2Aq) &= 6.1146 \\ Fe..... &= 5.1129 \\ Pb..... &= 4.1129 \\ Cu..... &= 3.1120 \\ Ag..... &= 1.1126. \end{aligned}$$

« On retrouve la même valeur, comme nombre fondamental, pour les équivalents thermodynamiques des métaux, fait sur lequel je reviendrai plus tard. »

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. XCII, p. 44.

Les chiffres rapportés dans ce premier mémoire se rapportent à $O=1$; si on les rapporte à $O=16$, on retrouve la constante $18080=16.1130$.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sulfocyanates mercuriques doubles,

par M. Th. NORSDTROM.

1. *Sel de potassium* : Hg.3CyS.K. — Il cristallise en aiguilles incolores, qui sont décomposées par l'eau.

2. *Sel de sodium* : Hg.4CyS.Na^2 . — Prismes incolores décomposables par l'eau pure.

3. *Sel d'ammonium* : Hg.3CyS.AzH^4 . — Prismes incolores.

4. *Sel de calcium* : 2Hg.6CyS.Ca. — Il cristallise d'une solution sirupeuse en prismes incolores, bien définis. Les cristaux ne s'altèrent pas à l'air, mais sont décomposés par l'eau.

5. *Sel de baryum* : Hg.4CyS.Ba. — Aiguilles inaltérables à l'air.

6. *Sel de strontium* : $\text{Hg.4CyS.Sr} + 3\text{H}^2\text{O.}$ — Prismes incolores bien définis.

7. *Sel de magnésium* : Hg.4CyS.Mg. — Cristallise, d'une solution sirupeuse, en aiguilles déliées, inaltérables à l'air et décomposables par l'eau.

8. *Sel de manganèse* : (a) Hg.4CyS.Mn. — Cristaux grenus jaunes. — (b) $\text{Hg}^3.10\text{CyS.Mn}^2 + 3\text{H}^2\text{O.}$ — Grandes tables verdâtres.

9. *Sel cuivrique* : $\text{Hg.4CyS.Cu} + \text{H}^2\text{O.}$ — Poudre cristalline, peu soluble, d'un vert jaunâtre, qui se précipite par le mélange des solutions de sulfate cuivrique et de sulfocyanate mercurique.

10. *Sel de cadmium* : 2Hg.6CyS.Cd. — Il se précipite de solutions concentrées en aiguilles blanches (1).

Sur l'isurétine, base isomérique avec l'urée,

par MM. W. LOSSEN et P. SCHIFFERDECKER (2).

L'hydroxylamine s'unit directement avec l'acide cyanhydrique, et la combinaison formée n'est pas un cyanhydrate d'hydroxylamine,

(1) *Öfversigt of Kongl. Vetenskaps Akademiens Förhandlingar*, 1871, p. 463-473. — Correspondance de M. Clève, de Stockholm.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 594.

mais une nouvelle base isomérique avec l'urée, que les auteurs nomment l'*isurétine*.

Pour la préparer, on décompose une solution alcoolique de nitrate d'hydroxylamine par une quantité équivalente de potasse dissoute dans l'alcool; on filtre pour séparer le nitrate de potassium formé, on ajoute la quantité nécessaire d'acide cyanhydrique concentré, et l'on abandonne le mélange pendant quarante-huit heures. Le liquide évaporé vers 40 ou 50° fournit de grands cristaux d'*isurétine* qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool tiède. 190 grammes de nitrate d'hydroxylamine ont donné 60 grammes d'*isurétine*.

L'*isurétine* $Az^2.CH^4O$ cristallise en prismes, qui ont souvent quelque ressemblance avec les cristaux d'urée. Très-soluble dans l'eau, elle se dissout difficilement dans l'alcool froid et dans l'éther; l'alcool tiède la dissout en plus grande proportion, mais elle est insoluble dans la benzine. Ses solutions possèdent une forte réaction alcaline.

Elle fond entre 104 et 105°, et commence à se décomposer; à une température un peu plus élevée, la décomposition est très-rapide. La solution d'*isurétine* donne : avec le sulfate de cuivre, un précipité vert sale; avec le nitrate de plomb, un précipité blanc, et avec le chlorure mercurique, un précipité volumineux blanc, qui jaunit peu à peu et devient plus dense. Elle ne précipite pas le nitrate d'argent, mais le réduit à chaud; avec le perchlorure de fer, elle donne une coloration d'un rouge brun foncé, que l'acide chlorhydrique fait disparaître.

Les sels de l'*isurétine* se décomposent plus ou moins vivement à une température un peu élevée : il faut donc éviter, dans leur préparation, toute élévation de température. La base se dissout dans l'acide nitrique concentré, et la solution dégage, après peu de temps, des vapeurs nitreuses; si le liquide n'est pas trop étendu, cette décomposition est très-tumultueuse.

Chlorhydrate d'isurétine : $Az^2CH^4O.HCl$. — Il est en tables rhombiques déliquescentes, fusibles vers 60°; l'alcool absolu le dissout facilement, et l'éther le précipite de cette solution sous forme d'une poudre cristalline.

Le sulfate $(Az^2CH^4O)^2.SO^4H^2$ est en aiguilles très-solubles; l'alcool le précipite de sa solution aqueuse.

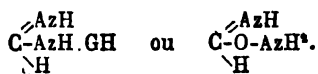
Oxalate acide d'isurétine : $Az^2CH^4O.C^2H^2O^4$. — Ce sel cristallise en prismes aplatis et tronqués; il se dissout dans l'eau moins facilement que les sels précédents, et est très-peu soluble dans l'alcool.

Le *picrate* $\text{Az}^3\text{CH}^3\text{O}.\text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO}^3)^3\text{O}$ constitue des prismes jaunes solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool.

Décomposition de l'isurétine par la chaleur. — Chauffée au-dessus de son point de fusion, l'isurétine se décompose très-vivement; il se dégage peu de gaz, mais il se sublime beaucoup de carbonate d'ammonium, et le résidu forme une substance amorphe, jaunâtre, presque insoluble dans l'eau à chaud. La solution bouillante dépose par le refroidissement des flocons très-légers, qui possèdent la composition et les caractères de l'*ammélide* : $\text{Az}^3\text{C}^6\text{H}^3\text{O}^3$.

Décomposition de l'isurétine par l'eau bouillante. — Lorsqu'on évapore la solution d'isurétine au bain-marie, elle dégage de l'azote, de l'acide carbonique et de l'ammoniaque, et le résidu renferme plusieurs substances, parmi lesquelles les auteurs ont isolé jusqu'à présent de l'*urée* et du *biuret*.

D'après la facilité avec laquelle l'isurétine se décompose et la propriété qu'elle possède de colorer le perchlorure de fer, et de réduire le nitrate d'argent, il est probable que l'isurétine est un dérivé de l'hydroxylamine, et que sa constitution est exprimée par les formules suivantes



Sur quelques dérivés de l'acétal, par M. A. PINNER (1).

Il peut exister quatre aldéhydes à 2 atomes de carbone, ce sont : l'aldéhyde acétique : $\text{CH}^3 - \text{CHO}$, l'aldéhyde glycolique inconnue : $\text{CH}^2(\text{OH}) - \text{CHO}$, le glyoxal : $\text{CHO} - \text{CHO}$, et l'acide glyoxalique : $\text{CO}^2\text{H} - \text{CHO}$. La seconde serait à la fois une aldéhyde et un alcool. L'auteur a cherché à produire ce composé, et la publication de ses résultats encore incomplets est motivée par le travail publié sur le même sujet par M. Abeljanz.

La distillation d'un mélange de glycolate et de formiate de calcium ne donnant pas de résultats satisfaisants, l'auteur est parti de l'acétal, en le transformant en glycolacétal, pour transformer ensuite celui-ci en aldéhyde correspondante par l'action de l'acide acétique.

L'acétal employé distillait à 103-105°. Lorsqu'on fait agir sur l'acétal du chlore en proportion voulue pour obtenir le mono-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 147. — 1872, n° 4.

chloracétal, on n'obtient que de très-petites quantités de ce dernier, la moitié de l'acétal restant inattaquée et l'autre se transformant en dichloracétal. Le brome donne de meilleurs résultats : on ajoute peu à peu 1 molécule de brome à 1 molécule d'acétal bien refroidi, on lave à la soude, puis à l'eau, et l'on obtient une huile dense, peu colorée, ayant une odeur très-irritante. La distillation la sépare en deux portions bouillant l'une au-dessous de 100°, l'autre de 160 à 180°. La première portion renferme divers produits résultant de l'action de HBr sur l'acétal : c'est à cette portion que l'huile doit son odeur irritante. La portion de 160-180° donne par la rectification le monobromacétal.

Monobromacétal : $\text{CH}^3\text{Br}-\text{CH}\begin{smallmatrix} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$. — Liquide incolore plus dense que l'eau, dans laquelle il est insoluble. Il bout à 170° et se décompose en partie par la distillation, en prenant une odeur irritante qu'il ne possède pas à l'état de pureté. Traité par la potasse alcoolique, à 180°, il donne l'acétal glycolique ou oxacétal $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}$. L'action de l'ammoniaque ne donne pas les dérivés amidés correspondants, ceux-ci étant détruits à la température de l'expérience.

Glycolacétal : $\text{CH}^2(\text{OH})-\text{CH}\begin{smallmatrix} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$. — Le produit de l'action de la potasse alcoolique sur le bromacétal est additionné d'eau et agité avec de l'éther; après évaporation de celui-ci, on répète le traitement par la potasse et l'on reprend de nouveau le produit par l'eau et l'éther. Le glycolacétal est un liquide incolore, à odeur agréable, bouillant à 167°. Densité de vapeur = 66,61; la théorie exige 67.

L'acide sulfurique concentré et l'acide chlorhydrique gazeux décomposent le glycolacétal; il en est de même de l'acide acétique à 120°. Le produit de la réaction, dans ce dernier cas, fut distillé, combiné au bisulfite. Le liquide obtenu par la distillation du bisulfite avec de la soude possède une odeur d'aldéhyde et réduit le nitrate d'argent. L'hydrogène sulfuré le transforme en gouttelettes huileuses ayant l'odeur de la sulfaldéhyde. Ce produit a été obtenu en trop petite quantité pour permettre son étude.

Éthylglycolacétal : $\text{CH}^2(\text{OC}^2\text{H}^5)-\text{CH}\begin{smallmatrix} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$. — Ce corps se forme par l'action, à 160°, de l'éthylate de sodium sur le bromacétal; c'est un liquide insoluble dans l'eau, plus léger que l'eau, et bouillant à 164°. Les acides le décomposent complètement.

L'acétal du glyoxal : $\text{CH}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2 - \text{CH}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$ s'obtient de même par l'action de l'éthylate de sodium sur le dichloracétal. C'est un liquide plus léger que l'eau, insoluble, bouillant vers 180° . Les acides le décomposent.

Sur quelques dérivés du chloral, par M. HAGEMANN (1).

L'auteur a cherché à établir que le chloral renferme les deux hydroxyles unis au même carbone : $\text{CCl}^3 - \overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{COH}}}$. Il a obtenu, comme

MM. Bischoff et Pinner, le cyanure $\text{CCl}^3 - \text{CH}(\text{OH})(\text{CAz})$, en chauffant l'hydrate de chloral à 120° avec de l'acide cyanhydrique anhydre. Le cyanure cristallise par le refroidissement en longs prismes incolores; par cristallisation dans le sulfure de carbone, il s'obtient en tables rhomboïdales. Il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et la benzine. Il attire l'humidité de l'air. La potasse et les sels à réaction alcaline le dédoublent en chloroforme, acide formique et CyH . Le nitrate d'argent n'en sépare du cyanure d'argent qu'à chaud et à la longue. Sa solution aqueuse le laisse déposer, par l'addition d'acide sulfurique, en gouttelettes se concrétant peu à peu. L'acide azotique le dissout et l'attaque à chaud, en donnant un sirop cristallisable. L'auteur pense qu'il se forme ainsi le cyanure de trichloracétyle.

Le cyanhydrate de chloral fond à $58-59^\circ$ et se concrète à $57-58^\circ$; il est sublimable. Distillé, il commence à bouillir à 120° , en se décomposant en partie. La plus grande portion distille de 140 à 145° .

La manière dont ce corps se dédouble permet de l'envisager comme un isocyanure et de lui assigner la formule ci-dessus.

Lorsqu'on chauffe à $120-130^\circ$ de l'hydrate de chloral avec de l'acide cyanhydrique et de l'acide chlorhydrique, on obtient du sel ammoniac et, après neutralisation par l'oxyde de zinc, du trichlorolactate de zinc.

L'hydrogène sulfuré, en agissant sur une solution éthérée de chloral anhydre, donne plusieurs composés sulfurés. L'un d'eux a été isolé; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, d'où il cristallise en lamelles à odeur de mercaptan. Sa solution alcoolique est décomposée par l'acétate de plomb en hydrate

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 151. — 1872, n° 4.

de chloral et sulfure de plomb. Son analyse a conduit à la formule :



Sur deux nouveaux isomères du bromure de propylène,
par M. E. HEBOUL (1).

L'auteur a déjà fait voir que le propylène monobromé s'unit à HBr, en donnant, soit le bromure de propylène, soit son isomère, le bromhydrate de propylène bromé, ou bien un mélange des deux, suivant la concentration de l'acide bromhydrique (2).

L'acide bromhydrique concentré (saturé à $+6^{\circ}$) s'unit de même au bromure d'allyle, isomérique avec le propylène bromé, et le transforme en un mélange de deux isomères distillant entre 142 et 168° . Ce mélange se dédouble par la distillation fractionnée en une portion passant de 143 à 145° , constituant le bromure de propylène, et une seconde portion, moins abondante, distillant vers 162° , difficile à séparer de la première. Pour obtenir cet isomère, exempt de bromure de propylène, il faut opérer de la manière suivante : on fait passer du gaz acide bromhydrique dans du bromure d'allyle bien refroidi ; il finit par se former deux couches : l'une inférieure de bromure d'allyle, l'autre supérieure d'alcool allylique aqueux non encore saturé. La couche inférieure augmente de plus en plus, et il arrive un moment où elle devient plus légère que l'autre et prend sa place. Séchée, puis distillée, elle fournit d'abord du bromure d'allyle, puis le thermomètre monte à 150° . Tout le reste du produit passe alors entre 158 et 168° . En soumettant cette portion à la distillation fractionnée, on obtient un liquide bouillant à $162-164^{\circ}$.

C'est le nouvel isomère du bromure de propylène. Son odeur est moins suave, sa densité à peu près la même : soit $1,93$ à 19° . Il s'en distingue par le point d'ébullition plus élevé d'une vingtaine de degrés et, par son dédoublement, par la potasse alcoolique, à 100° , qui donne du bromure d'allyle, puis de l'éther allyléthylique. Dans les mêmes circonstances, le bromure de propylène fournit du propylène monobromé et, par une action ultérieure, de l'allylène. L'auteur donne à cet isomère le nom de *bromhydrate de bromure d'allyle* (3).

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 613.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 50.

(3) Cet isomère a été décrit récemment sous le nom de *bromure de triméthyl-*

On obtient un autre isomère du bromure de propylène, le *dibromhydrate d'allylène*, $C^3H^4 \begin{cases} HBr \\ HBr \end{cases}$ par l'union à froid de l'acide bromhydrique avec l'allylène. Cet isomère bout à 114° (corrigé), sous la pression de 740 millimètres. On obtient en même temps une petite quantité d'un liquide bouillant à 48° , et qui constitue le monobromhydrate d'allylène $C^3H^4.HBr$, isomérique avec le propylène bromé.

Ainsi, on connaît à présent, outre le méthylbromacétol de M. Linnemann, bouillant à $115-118^\circ$, trois isomères du bromure de propylène :

Le bromhydrate de propylène monobromé, bouillant à	122°
Le bromhydrate de bromure d'allyle,	» 162—164°
Le dibromhydrate d'allylène,	» 114°.

Sur les bromhydrates et les chlorhydrates d'allylène,
par M. E. REBOUL (1).

L'acide bromhydrique en solution aqueuse concentrée absorbe l'allylène à froid, et cela d'autant plus vite qu'il est plus concentré. Il se forme une huile plus dense que l'acide : c'est du dibromhydrate d'allylène, mélangé de fort peu de monobromhydrate. A la rectification, il passe à $114-115^\circ$. Sa densité à 10° est égale à 1,875. Son odeur est moins suave que celle de son isomère, le bromure de propylène. La potasse alcoolique lui enlève HBr et le transforme en monobromhydrate. Il faut, pour opérer complètement cette transformation, chauffer à 100° , pendant deux à trois heures, en tubes scellés, le dibromhydrate avec de l'éthylate de sodium renfermant assez de sodium pour enlever la moitié du brome au produit. On lave le monobromhydrate à l'eau et on le rectifie.

L'auteur envisage le dibromhydrate d'allylène comme renfermant : $CH^3-CBr^2-CH^3$, et comme identique avec le méthylbromacétol de M. Linnemann. Le monobromhydrate est alors : $CH^3-CBr=CH^3$, isomérique avec le propylène bromé : $CH^3-CH=CHBr$.

Le monobromhydrate est un liquide bouillant à $48-49^\circ$ (pression de 740 millimètres; le propylène bromé bout à 54°). Densité à $9^\circ=1,39$. Il peut s'unir à Br^2 pour donner un dibromure : $CH^3-CBr^2-CH^3Br$,

lène, par M. Géromont, qui l'avait obtenu par l'action de l'acide bromhydrique sur le bromure d'allylène. Voyez *Bulletin de la Société chimique*, t. xvi, p. 113.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 689.

bouillant à 190°, isomérique avec le bromure de propylène bromé (bouillant à 194-196°), avec l'isotribromhydrine (217°) et avec la tribromhydrine (180°).

Chauffé à 100°, avec 8 à 10 volumes d'acide bromhydrique saturé à 10°, le monobromhydrate régénère du dibromhydrate. Le propylène bromé donne, dans ce cas, un mélange très-riche en bromure de propylène. La différence est encore plus tranchée à froid, le monobromhydrate se combinant beaucoup plus rapidement à HBr que le propylène bromé.

L'allylène se combine à froid à HCl concentré, mais plus lentement qu'avec HBr. Le produit se sépare par la rectification, en majeure partie, endichlorhydrate bouillant à 69-70°, comme le méthylchloracétol de M. Friedel, avec lequel il est probablement identique. La différence de 2° qu'on remarque entre le dibromhydrate d'allylène et le méthylbromacétol (115-118°) tient à une impureté de ce dernier. En effet, le propylène bromé qui en dérive, combiné à HBr, donne un bromure bouillant à 114-116°, comme le dibromhydrate d'allylène, et non plus à 115-118°.

Le propylène bromé (48 à 50°), dérivé du bromhydrate de propylène bromé, donne de même, avec HBr, un bromure bouillant à 115°. Il faut conclure de là que l'action de l'acide bromhydrique sur le propylène bromé donne deux bromures isomériques dont les proportions relatives varient avec les conditions de température et de concentration, et que le bromhydrate de propylène bromé est un mélange de dibromhydrate d'allylène, qui domine, et d'un peu de bromure de propylène.

Identité des bromhydrate et iodhydrate de propylène bromé avec les dibromhydrate et iodobromhydrate d'allylène, par M. E. REBOUL (1).

L'iodhydrate de propylène bromé donne, non le propylène bromé primitif, mais son isomère le bromhydrate d'allylène, par l'action de la potasse alcoolique. L'huile lourde précipitée par l'eau du liquide distillé provenant de la réaction renferme un mélange de bromhydrate d'allylène, bouillant à 48-49°, d'iodhydrate d'allylène (provenant d'une élimination de HBr au lieu de HI), et de l'iodhydrate de bromopropylène non décomposé.

Le monobromhydrate de propylène fixe IH et fournit un iodo-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 944.

bromhydrate bouillant à 147-148°, en se décomposant un peu. La formation de cet iodobromhydrate d'allylène a lieu très-facilement en partant du bromhydrate d'allylène, tandis qu'elle exige plusieurs jours lorsqu'on part du propylène bromé.

L'iodhydrate de propylène bromé n'étant autre que l'iodobrom-
 CH^3
 hydrate d'allylène, CBrI , sa production par le bromhydrate d'ally-
 CH^3

lène, $\text{CH}^3.\text{CBr}.\text{CH}^3$, s'explique aisément; mais sa production par le propylène bromé $\text{CH}^3.\text{CH}.\text{CHBr}$ doit être précédée d'un changement moléculaire.

L'identité du bromhydrate de propylène bromé avec le dibromhydrate d'allylène n'est pas moins certaine et donne lieu aux mêmes réflexions.

Le propylène bromé, $\text{CH}^3.\text{CBr}.\text{CH}^3$, ne peut, s'il n'y a pas de transposition, donner que deux bromures (et il les donne) par fixation de HBr : l'un, $\text{CH}^3.\text{CBrH}.\text{CH}^3\text{Br}$, qui est le bromure de propylène; l'autre, $\text{CH}^3.\text{CBr}^2.\text{CH}^3$, qui est le dibromhydrate d'allylène. Mais en perdant HBr , ce dibromhydrate ne pourrait donner que $\text{CH}^3.\text{CBr}.\text{CH}^3$ ou propylène bromé. Or il ne le donne pas, mais bien son isomère le bromhydrate d'allylène. Il faut donc admettre une transposition au moment de la destruction, au lieu de l'admettre au moment de la fixation.

L'auteur a été conduit à examiner ce qui se passe dans la série homologue inférieure. L'acide bromhydrique, en agissant sur l'éthylène bromé, donne deux isomères: le bromure d'éthylène, $\text{CH}^3\text{Br}.\text{CH}^3\text{Br}$, et le bromhydrate d'éthylène bromé, CHBr^2 . Ce dernier, en perdant HBr , donne-t-il de l'éthylène bromé ou un isomère, $\text{CBr}.\text{CH}^3$? c'est peu probable, mais non impossible.

Le corps résultant de l'action de la potasse alcoolique sur le bromhydrate d'éthylène bromé bout à 17-18°, comme l'éthylène bromé, et se comporte absolument comme lui à l'égard de HBr ; il y a donc identité.

La présence de traces d'acide chlorhydrique dans l'acide bromhydrique ralentit la fixation et favorise la production du bromhydrate aux dépens de celle du bromure. Il en est de même pour le propylène bromé.

L'auteur a déjà établi l'identité du bromure d'éthyle bromé avec le bromhydrate d'éthylène bromé; aussi est-il presque inutile

d'ajouter que le C^2H^3Br , qui en résulte, s'est montré identique avec l'éthylène bromé.

L'isomérisie des deux propylènes bromés n'a donc point son pendant dans la série de l'éthylène. En se laissant guider par les analogies, le bromhydrate d'éthylène bromé et le dibromhydrate d'acétylène doivent être un seul et même corps, et, par suite, l'éthylène bromé est identique avec le monobromhydrate d'acétylène. L'auteur a vérifié le premier point en unissant HBr avec l'acétylène. Cette union s'effectue, mais très-lentement, à la température ordinaire, et elle est loin d'être complète après dix à douze jours. L'huile produite fournit à la distillation, comme produit principal, un liquide bouillant à $110-111^\circ$ comme le bromhydrate d'éthylène bromé dont il a la composition.

Note préalable sur de nouveaux éthers nitreux
par **MM. V. MEYER** et **O. STUEBER** (1).

La théorie fait prévoir au moins deux acides azoteux pouvant donner lieu à deux séries d'éthers dont les uns répondent aux corps nitrés de la série aromatique :



De l'iodure d'amyle fut porté à l'ébullition, au réfrigérant ascendant, avec une quantité équivalente d'azotite d'argent. Par la distillation, on obtint 96 pour 100 de la quantité théorique d'une huile légère distillant en grande partie de 150 à 160° (le nitrite d'amyle ordinaire bout à 95°). Ce produit fut rectifié sur de l'azotite d'argent et analysé; les résultats de l'analyse se rapprochent suffisamment de la formule $C^2H^{11}AzO^2$.

Réduit par le fer et l'acide acétique, ce nitrite fournit une base volatile. Saponifié à 100° par de la potasse concentrée, il donne après addition d'acide sulfurique étendu une huile dense soluble dans les alcalis et précipitable par les acides. En même temps, il paraît se former du nitrite de potasse.

Indépendamment de ce composé, le produit brut de la réaction de l'azotite d'argent sur l'iodure d'amyle renferme une petite quantité (environ 2 pour 100) d'un liquide passant de 80 à 100° .

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 203. — 1872, n° 5.

Sur une troisième aniline nitrée, par MM. J. Fr. WALKER
et Th. ZINCKE (1).

Jusqu'à présent on ne connaissait que deux anilines nitrées : l'une formée par l'action de l'acide nitrique sur l'acétanilide, l'autre par réduction de la binitrobenzine. Les auteurs ont réussi à préparer la troisième modification prévue par la théorie de Kekulé. Ils sont partis de la γ -bromonitrobenzine, qui prend naissance en petite quantité à côté de l' α -bromonitrobenzine, lorsqu'on traite la benzine bromée par l'acide nitrique fumant. On peut augmenter la proportion de la modification γ en opérant avec de l'acide nitrique d'une densité de 1,50 et chauffé vers 90 ou 95°. Les deux benzines bromonitrées α et γ échangent leur brome contre AzH^2 , lorsqu'on les chauffe pendant dix à quinze heures à 180-190° avec de l'ammoniaque alcoolique concentrée ; le produit de la réaction est évaporé à sec, et la nitraniline formée est purifiée par cristallisations dans l'eau bouillante.

La benzine bromonitrée α (fusible à 125°) fournit, dans ces conditions, l'aniline nitrée de l'acétanilide ; les auteurs indiquent le point de fusion 146°, tandis qu'Arppe avait trouvé 141° ; ils ont vérifié le point de fusion 146° sur de l'aniline nitrée préparée avec l'acétanilide.

La γ -bromonitrobenzine (fusible entre 37 et 38°) donne la nouvelle nitraniline, qui appartient à la *méto*-série, et que les auteurs nomment *métanitraneline*. Elle diffère des deux nitranilines connues par sa solubilité, son point de fusion et la couleur de ses sels. L'eau et l'alcool la dissolvent beaucoup plus facilement ; ses solutions sont jaunes et colorent la peau. Elle est assez volatile avec la vapeur d'eau. Sa solution aqueuse bouillante se trouble par le refroidissement et dépose des gouttes huileuses qui finissent par se concréter sous forme de fines aiguilles jaune foncé, fusibles à 66°. A une température plus élevée, la métanitraneline se volatilise en petite quantité. Avec les acides, elle forme des sels jaunes que l'eau décompose. Le *chlorhydrate* se dépose par l'évaporation spontanée de la solution de la base dans l'acide chlorhydrique sous forme de longues aiguilles jaunâtres. Le *sulfate* ne paraît pas cristalliser. Le *nitrate* est en petites aiguilles jaunes. L'acide nitrique fumant ($D=1,5$) paraît dissoudre la métanitraneline sans altération, et la

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 114. — 1872, n° 3.

solution n'est pas précipitée par l'eau; mais au bout de quelque temps, elle dépose des flocons rouges.

M. Richter a transformé la benzine bromonitrée α par la potasse en orthonitrophénol; suivant les auteurs, la modification γ fournit de même le nitrophénol volatil, fusible à 45°.

Les auteurs ajoutent encore qu'un mélange des acides nitrique et sulfurique convertit la benzine bromée en deux benzines bromées binitrées isomériques; une élévation de température paraît favoriser la formation de l'une des deux.

Les benzines bromées nitrées α et γ ne fournissent à froid que la benzine bromée binitrée connue, et ce n'est qu'à chaud que la seconde modification se forme en petite quantité.

**Sur les phénols binitrés, par MM. H. HUBNER
et Werner SCHNEIDER (1).**

Les deux phénols mononitrés isomériques, l'orthonitrophénol et le nitrophénol volatil, fournissent, d'après M. Koerner, un seul phénol binitré, celui de Laurent. En reprenant cette étude, les auteurs ont trouvé que le phénol nitré volatil donne, sous l'influence de l'acide nitrique, deux phénols binitrés isomères, dont l'un est identique avec celui de Laurent.

On chauffe dans une capsule 1 partie de nitrophénol volatil (pas plus de 20 à 25 gr. à la fois, car la réaction est très-énergique) avec 1 partie d'acide azotique d'une densité de 1,37. La réaction terminée, le mélange des deux phénols binitrés se sépare sous la forme d'une couche huileuse dense, qu'on lave avec de l'eau glacée, et qu'on chauffe ensuite avec beaucoup d'eau à l'ébullition pour chasser le nitrophénol non attaqué. Le résidu de la distillation est bouilli avec du carbonate de baryum, et les sels barytiques formés sont séparés par cristallisation. Le sel du binitrophénol de Laurent (α) est beaucoup plus soluble dans l'eau que le sel barytique du nouveau binitrophénol, que les auteurs désignent par la lettre β . La séparation des deux sels de baryum s'effectue encore très-facilement par l'alcool bouillant à 90 centièmes, qui dissout assez facilement le sel α , tandis que le sel β est presque insoluble.

Pour isoler le β -binitrophénol, on décompose par l'acide chlorhydrique le sel barytique en solution bouillante et concentrée; le binitrophénol β se sépare en partie sous la forme de gouttes huileuses

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. VII, p. 452 et 523.

qui se concrètent par le refroidissement, une autre partie cristallise en fines aiguilles jaune clair. Le chloroforme le dépose en longues aiguilles volumineuses. Il fond entre 63 et 64°; l'eau froide le dissout en petite quantité, cependant plus facilement que l' α -binitrophénol; il est, au contraire, moins soluble dans l'eau bouillante que la modification α . Le β -binitrophénol fond sous l'eau et se volatilise plus difficilement avec la vapeur d'eau que le binitrophénol de Laurent; chauffé avec précaution, il se volatilise sans décomposition. Ses sels diffèrent des sels α par leur couleur, leur forme cristalline et leur solubilité. On les prépare en neutralisant l'acide par les carbonates correspondants.

β -binitrophénate de potassium, $C^6H^3(AzO^2)^2O.K$. Il est en aiguilles rouges aplaties, qui possèdent un trichroïsme magnifique; dans certaines directions ils réfléchissent une lumière bleue, dans d'autres une lumière jaune; et ce phénomène s'observe surtout quand les cristaux se trouvent encore dans l'eau mère. A 6° le sel se dissout dans 59,8 parties d'eau.

Le sel de sodium, $C^6H^3(AzO^2)^2ONa + 3H^2O$, est en magnifiques aiguilles fines et très-brillantes, d'un rouge ponceau.

β -binitrophénate de baryum, $[C^6H^3(AzO^2)^2O]^2Ba + H^2O$. Aiguilles jaune d'or, longues, fines et très-brillantes, peu solubles dans l'eau froide, un peu plus solubles à chaud, presque insolubles dans l'alcool. 1 partie de sel se dissout à 7° dans 555 parties d'eau.

Sel de magnésium, $[C^6H^3(AzO^2)^2O]^2Mg + 6H^2O$. Aiguilles brillantes volumineuses d'un rouge ponceau.

Le sel de plomb, $[C^6H^3(AzO^2)^2O]Pb$, est en aiguilles orangées, qui se précipitent lorsqu'on ajoute de l'acétate basique de plomb à la solution du β -binitrophénol.

L' α -binitrophénol, formé en même temps que la modification β , dans l'action de l'acide nitrique sur le mononitrophénol volatil, est identique avec celui dérivant de l'orthonitrophénol; les auteurs le démontrent par une étude comparative des deux substances et de leurs sels. Il fond entre 113 et 114°, et cristallise dans l'eau en fines lamelles d'un jaune blanchâtre, ressemblant aux feuilles de fougère. Il est moins soluble, mais se volatilise plus facilement avec l'eau que la modification β et ne fond pas sous l'eau. Les auteurs ont étudié de nouveau ses sels; ceux-ci ont la propriété remarquable de cristalliser, suivant les circonstances, avec des proportions différentes d'eau de cristallisation.

α -binitrophénates de potassium: 1° $C^6H^3(AzO^2)^2O.K + H^2O$, Pris-

mes très-brillants, d'un jaune foncé. 2° $C^6H^3(AzO^2)^2OK + \frac{1}{2}H^2O$. Aiguilles à 6 pans, jaune clair. Il se dissout à 7° dans 59,2 parties d'eau et se transforme, lorsqu'on le conserve sous l'eau, peu à peu dans le premier sel.

Le sel de sodium, $C^6H^3(AzO^2)^2O.Na + H^2O$, constitue des aiguilles soyeuses jaune clair; il possède à peu près la même solubilité que le sel β décrit plus haut.

α -binitrophénates de baryum : 1° $[C^6H^3(AzO^2)^2O]^2Ba + 7H^2O$. Cristaux prismatiques jaune d'or très-longs, solubles à 7° dans 320 p. d'eau. Conservé sous l'eau, il ne subit pas de transformation.

2° $[C^6H^3(AzO^2)^2O]^2Ba + 6H^2O$; fines aiguilles jaunes. Il est difficile d'obtenir ce sel à l'état de pureté, car il se transforme souvent avec élimination d'eau dans le sel suivant.

3° $[C^6H^3(AzO^2)^2O]^2Ba + 5H^2O$; magnifiques cristaux prismatiques, rouge orangé.

L'un des sels de magnésium $[C^6H^3(AzO^2)^2O]^2Mg + 12H^2O$, est en prismes jaunes déliquescents; l'autre renferme 9 molécules d'eau et cristallise en aiguilles prismatiques jaunes.

Le sel de plomb, $[C^6H^3(AzO^2)^2O]^2Pb + 6H^2O$, forme de longues aiguilles d'un jaune d'or.

Les deux binitrophénols α et β se transforment sous l'influence de l'acide nitrique concentré en un seul dérivé trinitré, l'acide picrique.

Sur les dérivés benzoyliques de l'hydroxylamine,
par M. W. LOSSEN (1).

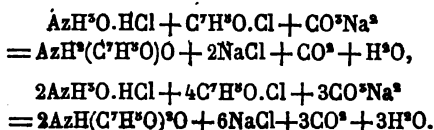
Les trois atomes d'hydrogène de l'hydroxylamine peuvent facilement être remplacés par du benzoyle; la *tribenzhydroxylamine* seule est un corps neutre, les dérivés mono- et dibenzoyliques sont des acides.

Il a déjà paru une note sur ce sujet, de M. A. Heintz (2), qui a obtenu le dernier par l'action du chlorure de benzoyle sur le chlorhydrate d'hydroxylamine. La réaction est beaucoup plus facile avec l'hydroxylamine libre, qui est transformée presque totalement en acides benzhydroxamique et dibenzhydroxamique. On ajoute peu

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXI, p. 347. — Mars 1872.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 452.

à peu, en agitant bien, le chlorure de benzoyle à une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine sursaturée par la soude :



Les deux acides se produisent toujours en même temps : on ajoute 3 parties de chlorure de benzoyle à 1 partie de chlorhydrate d'hydroxylamine qu'on dissout dans 8 à 10 parties d'eau et qu'on additionne d'assez de soude pour transformer tout le chlore du chlorure de benzoyle et du chlorhydrate en chlorure de sodium ; il se produit toujours une odeur d'amandes amères. Quand la réaction est terminée, tout l'acide dibenzhydroxamique, qui est à peu près insoluble, est précipité, en même temps qu'un peu d'acide benzhydroxamique, dont la majeure partie reste dissoute et peut être précipitée à l'état de sel barytique par de l'eau de baryte. On redissout le produit insoluble dans l'alcool bouillant, qui par le refroidissement laisse déposer l'acide dibenzhydroxamique, dont une nouvelle quantité cristallise par l'évaporation. Les dernières eaux mères renferment l'acide benzhydroxamique en même temps que de l'acide benzoïque qui prend toujours naissance.

L'auteur a obtenu, à l'aide de 17 gram. de chlorhydrate d'hydroxylamine, 17 gram. d'acide benzhydroxamique et 12 gram. d'acide dibenzhydroxamique.

La grande insolubilité de ce dernier permet de l'obtenir à l'aide de l'hydroxylamine impure. Ainsi, l'on peut employer le produit de l'action de l'hydrogène naissant sur l'acide azotique. On laisse digérer pendant huit jours 354 grammes d'étain avec 112 grammes d'acide azotique de 1,4 de densité, 800 c. c. d'acide chlorhydrique de 1,14 de densité et 800 c. c. d'eau ; dans les premiers temps il faut maintenir le ballon dans de l'eau froide. On sursature finalement par du carbonate de soude sec et en poudre, on filtre et on ajoute peu à peu le chlorure de benzoyle. Comme on opère sur une quantité inconnue d'hydroxylamine, il faut de temps à autre essayer la solution par une solution de cuivre et de la potasse, pour voir si elle renferme encore de l'hydroxylamine. On maintient la liqueur alcaline, et quand la réaction est terminée, on la sature par HCl pour précipiter l'acide dibenzhydroxamique.

Cette opération exige une plus grande quantité de chlorure de

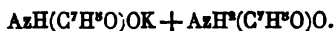
benzoyle, mais cet inconvénient est largement compensé en ce qu'on évite la préparation compliquée de l'hydroxylamine pure. 400 gr. de chlorure de benzoyle ont donné 180-gr. d'acide dibenzhydroxamique. Il ne se forme pas ainsi des quantités notables d'acide mono-, mais celui-ci peut facilement être obtenu par le dédoublement de l'acide dibenzhydroxamique.

ACIDE BENZHYDROXAMIQUE : $AzH^3(C^7H^5O)O$. Il cristallise en lamelles ou en tables rhombiques par le refroidissement de sa solution aqueuse saturée à chaud ou par l'évaporation de sa solution éthéro-alcoolique.

Ses cristaux ont été mesurés par M. C. Klein (1); ils appartiennent au système orthorhombique avec les faces m , g^1 , e^1 ; quelquefois a^1 . Rapport des axes $= 0,325563 : 1 : 0,321707$. Angles $mm = 143^\circ 56'$; $e^1e^1 = 144^\circ 20'$.

Il se dissout dans 44^r,5 d'eau à 6°; il est plus soluble à chaud; il est très-soluble dans l'alcool, peu dans l'éther, point dans la benzine. Il fond à 125° et se décompose ensuite brusquement. Chauffé avec l'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu, il se dédouble en acide benzoïque et hydroxylamine. C'est un acide monobasique, mais donnant de préférence des sels acides.

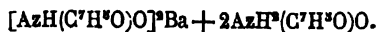
Benzhydroxamate acide de potassium :



Il cristallise en prismes aplatis ou en lamelles rhombiques peu solubles dans l'alcool, solubles dans l'eau.

Le sel acide de sodium cristallise avec $3H^2O$ en grandes tables allongées efflorescentes, plus solubles dans l'eau que le sel potassique, peu solubles dans l'alcool.

Benzhydroxamate acide de baryum :



Petits prismes obtenus par la décomposition incomplète du sel neutre.

Sel neutre : $[AzH(C^7H^5O)O]^2Ba$. Aiguilles microscopiques obtenues en ajoutant $BaCl^2$ au sel acide de potassium neutralisé par AzH^3 .

Le sel calcique neutre est un précipité amorphe, ressemblant à l'alumine.

Sel de zinc : $[AzH(C^7H^5O)O]^2Zn$. Précipité formé de prismes microscopiques.

Les autres sels métalliques sont des précipités amorphes, dont quelques-uns deviennent peu à peu cristallins. Le sel d'argent noircit immédiatement. Le chlorure ferrique donne avec l'acide libre ou ses sels solubles un précipité rouge, soluble dans un excès de chlorure ferrique avec une coloration rouge cerise foncé; cette réaction est caractéristique.

ACIDE DIBENZHYDROXAMIQUE: $\text{AzH}(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})^2\text{O}$. Par le refroidissement de sa solution saturée à chaud, il se dépose en aiguilles; l'alcool l'abandonne en cristaux orthorhombiques brillants présentant les faces

$$m, c^1, e^{1/2}, a^1, a^{1/2}, p, h^1, g^1;$$

$$\text{Angles } m m = 112^\circ 12';$$

$$e^1 e^1 = 144^\circ 34'.$$

Rapport des axes = 0,671972 : 1 : 0,319461 (Klein).

Il est presque insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid et dans l'éther, assez soluble dans l'alcool bouillant. Réaction acide. Il fond à 145° , puis se décompose brusquement en émettant des vapeurs irritantes; les produits de la distillation renferment de la benzanilide. Les acides le dédoublent en hydroxylamine et acide benzoïque; ses solutions alcalines se dédoublent facilement en acide benzoïque et acide benzhydroxamique.

La baryte produit facilement ce dédoublement; la solution ne tarde pas à se troubler, en laissant déposer le benzhydroxamate de baryum, tandis que le benzoate reste dissous. Inversement on peut transformer l'acide mono- en acide dibenzhydroxamique par l'addition de chlorure de benzoyle à sa solution.

L'acide dibenzhydroxamique est monobasique.

Sel de potassium: $\text{Az}(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})^2\text{OK}$. Lamelles nacréées qui se déposent par l'addition de potasse alcoolique à la solution alcoolique de l'acide libre. Ce sel se décompose brusquement à 100° en donnant du benzoate de potassium et un corps neutre peu soluble. Une décomposition analogue paraît se produire peu à peu dans la solution aqueuse froide.

Le sel de sodium est plus soluble dans l'alcool. Cristaux durs formés de prismes microscopiques souvent disposés en croix.

Sel de plomb: $[\text{Az}(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})^2\text{O}]^2\text{Pb}$. Précipité blanc.

Le sel d'argent $\text{Az}(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})^2\text{OAg}$ est un précipité assez stable.

Les sels alcalino-terreux sont solubles; ceux des autres métaux

sont insolubles et se précipitent; le précipité ferrique est jaune rougeâtre.

TRIBENZHYDROXYLAMINE : $(\text{Az}(\text{C}'\text{H}^{\text{o}}\text{O})^3)\text{O}$. Ce composé se trouve parmi les produits de l'action du chlorure de benzoyle, dissous dans un hydrocarbure bouillant à 110° , sur le chlorhydrate d'hydroxylamine, et se sépare facilement grâce à son insolubilité. Il se produit aussi par l'action à 100° du chlorure de benzoyle sur le dibenzhydroxamate de potassium; on le lave à l'éther, puis à l'eau, et on le fait cristalliser dans l'alcool.

La tribenzhydroxylamine est insoluble dans l'eau, l'éther, la benzine; peu soluble dans l'alcool froid, assez soluble dans l'alcool bouillant qui l'abandonne en prismes brillants par le refroidissement; par l'évaporation lente de la solution alcoolique, elle s'obtient en cristaux aplatis qui n'ont pas pu être mesurés; ils sont à deux axes. La tribenzhydroxylamine fond à $141-142^\circ$ et se décompose vers 190° .

La potasse alcoolique la dédouble en benzoate et dibenzhydroxamate de potassium.

L'auteur remarque en terminant qu'il peut exister cinq dérivés benzoïques de l'hydroxylamine, soit un dérivé trisubstitué; deux dérivés bisubstitués :



enfin deux dérivés monosubstitués :



il ne se prononce pas encore sur la nature des deux acides décrits plus haut.

Transformation des acides oxybenzoïque et paroxybenzoïque dans l'économie, par M. B. MALY (1).

M. Bertagnini a déjà étudié la transformation que subit l'acide salicylique, mais on n'a pas encore étudié celle de ses isomères, les acides oxy- et paroxybenzoïque. L'auteur a entrepris cette étude, et il a trouvé que l'urine, après l'ingestion de ces acides, fournit des produits qui, quoique renfermant du glycolle, ne possèdent

(1) Procès-verbaux de l'Académie de Vienne, 1872, p. 42.

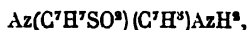
pas la même composition que l'*acide salicylurique* produit dans les mêmes circonstances.

Action du perchlorure de phosphore sur les acides amidés, par Mlle Anna WOLKOW (1).

L'auteur a fait voir que le chlorure de benzoyle agit sur les amides des acides α et β crésylsulfureux et sur d'autres acides sulfoconjugués pour donner de nouvelles amides acides ou *aciamides* (2), dont elle décrit maintenant les chlorures résultant de l'action du perchlorure de phosphore.

Chlorure benzoyle-sulphophénylamidique: $\text{Az}(\text{C}^6\text{H}^5\text{SO}^2)(\text{C}^7\text{H}^5)\text{Cl}$. L'acide benzoyle-sulphophénylamidique (fusible à 143°) fut chauffé avec une quantité équivalente de PCl^5 , au bain-marie. Il se forme des lamelles brillantes qu'on fait recristalliser dans l'éther après en avoir séparé l'oxychlorure de phosphore par expression. Ce chlorure fond à $73-75^\circ$; l'eau le transforme dans l'acide amidé primitif, et l'ammoniaque en une amide déjà décrite par Gerhard.

Chlorure benzoyle-sulfocrésylamidique: $\text{Az}(\text{C}^7\text{H}^7\text{SO}^2)(\text{C}^7\text{H}^7)\text{Cl}$. Le chlorure, dérivé de l'acide α crésyl-sulfureux, cristallise en prismes hexagonaux pyramidés, fusibles à 100° . Le carbonate ammonique le transforme dans l'amide



cristallisable dans l'alcool, en lamelles fusibles à 114° .

Même chlorure nitré: $\text{Az}(\text{C}^7\text{H}^6(\text{AzO}^2)\text{SO}^2)(\text{C}^7\text{H}^6)\text{Cl}$. Obtenu par l'action de PCl^5 sur l'aciamide nitrée correspondante. Il est en cristaux fusibles à 125° . Le carbonate ammonique le transforme en amide :



cristallisable dans l'alcool, en lamelles jaunes, fusibles à $122-123^\circ$, insolubles dans l'eau.

Chlorure benzoyle-sulfocymylamidique: $\text{Az}(\text{C}^{10}\text{H}^{13}\text{SO}^2)(\text{C}^7\text{H}^7)\text{Cl}$. Il se forme par l'action au bain-marie de PCl^5 sur l'aciamide correspondante (fusible à 153°); il n'a été obtenu qu'à l'état d'une huile attirant l'humidité, en se transformant de nouveau en aciamide. L'amide qui en dérive cristallise dans l'alcool en lamelles fusibles à 188° .

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 139. — 1872, n° 4.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. xiv, p. 287, et t. xv, p. 122.

Chlorure benzoyle- α -sulfonylphénylamidique : $\text{Az}(\text{C}^6\text{H}^5\text{SO})_2(\text{C}^6\text{H}^5)\text{Cl}$. Il cristallise dans l'éther en grandes tables carrées, fusibles à $92-94^\circ$, décomposables par l'eau et par l'alcool. L'amide correspondante, obtenue par l'action du carbonate ammonique, cristallise en prismes.

Tous ces chlorures présentent les réactions générales des chlorures d'acides.

Sur la congélation de l'aniline, par M. E. LUCIUS (1).

L'auteur a fait la remarque que certains échantillons d'aniline se concrètent lorsqu'on les plonge dans un mélange réfrigérant; ce fait n'avait pas encore été observé, et il était admis que l'aniline ne se concrète pas à -20° . L'aniline observée était exempte de toluidine, elle bouillait d'une manière constante de 182 à 183° ; sa densité à $17^\circ,5$ étant égale à $1,024$, le point de solidification a été trouvé à -8° . Lorsqu'on rectifie cette aniline, toutes les portions présentent le même caractère physique. La non-solidification de l'aniline du commerce, réputée pure, tient sans doute au mélange de toluidine liquide. M. Hofmann, à cette occasion, a fait l'expérience sur de l'aniline pure, provenant de l'indigo, et sur celle provenant de l'hydrazobenzol, et il a pu constater qu'elle se solidifie comme celle de M. Lucius.

Sur l'essence de moutarde phénylique chlorée et iodée, par M. M. LOSANITSCH (2).

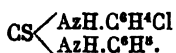
Essence de moutarde chlorophénylique. Une solution de chloraniline fut mise en digestion pendant quatre à cinq jours avec du sulfure de carbone; l'excès de celui-ci ayant été chassé par distillation, le résidu fut recristallisé dans l'alcool bouillant. On obtint de longues aiguilles, à saveur amère, fusibles à 166° , insolubles dans l'eau, qui constituent la diphenylcarbamide bichlorée : $\text{CS}(\text{AzH}^5.\text{C}^6\text{H}^5\text{Cl})_2$. La solution alcoolique de cette urée, traitée par de la teinture d'iode, laisse déposer du soufre. Le liquide filtré fournit à la distillation des gouttes huileuses se concrétant après quelque temps. C'est l'essence phénylique chlorée : $\left. \begin{matrix} \text{C}^6\text{H}^5\text{Cl} \\ \text{CS} \end{matrix} \right\} \text{Az}$. Il cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 40° .

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 154. — 1872, n° 4.

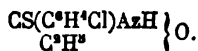
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 156. — 1872, n° 4.

CHIMIE ORGANIQUE.

Ce composé fournit avec l'aniline l'urée :



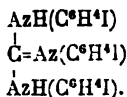
Une température de 130° le dédouble en acide carbonique, hydrogène sulfuré et chloraniline. Avec l'alcool absolu il donne la chlorophénylurétane semi-sulfurée :



Le résidu du produit brut fournissant l'essence chlorée renferme un corps à caractère acide qui, d'après les analogies, doit être de la triphénylguanidine trichlorée.

Essence de moutarde iodophénylique. — La diphenylsulfurée iodée, $\text{CS}(\text{C}^6\text{H}^4\text{I.AzH})^2$, obtenue par l'action de l'iodaniline sur le sulfure de carbone, est une masse cristalline insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, fusible à 175°. La teinture d'iode en sépare du soufre ; la solution alcoolique filtrée laisse séparer par l'addition d'eau, une huile qui se concrète peu à peu en une masse cristalline ; c'est l'essence iodée : $\text{Az} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}^4\text{I} \\ \text{CS} \end{array} \right.$. Elle fond à 65°.

On obtient en même temps, comme produit secondaire, un corps insoluble dans l'alcool, soluble dans la potasse et précipitable par les alcalis, qui a donné à l'analyse les nombres exigés par la formule de la triphénylguanidine iodée :

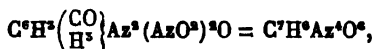


Sur l'acide uramidodinitrophénique et sur quelques-uns de ses dérivés, par M. P. GRIESS (1).

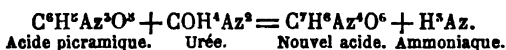
Lorsqu'on ajoute à de l'urée, chauffée modérément et maintenue en fusion, une quantité égale environ d'acide picramique et qu'on a soin de remuer, il se dégage de l'ammoniaque et il se produit une réaction violente, par suite de laquelle le tout se concrète en une masse brune grumeleuse. On dissout celle-ci dans l'ammoniaque aqueuse diluée et on ajoute de l'acide chlorhydrique ; il se sépare alors une masse cristalline d'un jaune sale d'acide uramido-

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 1. — 1872. — Voir aussi la note préalable, *Bulletin de la Société chimique*, t. xii, p. 294.

dinitrophénique impur. En faisant cristalliser plusieurs fois dans l'eau bouillante, additionnée de charbon animal, on obtient facilement cet acide à l'état de pureté. Sa composition est exprimée par



et il se forme en vertu de l'équation :



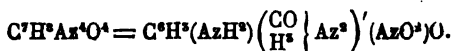
Cet acide est peu soluble dans l'eau bouillante et cristallise d'une solution aqueuse en lamelles allongées, d'un jaune clair; il est assez soluble dans l'alcool bouillant d'où il cristallise en aiguilles.

Chauffé modérément, ce nouvel acide fond en une huile jaunâtre; à une température un peu plus élevée, il se décompose avec une légère détonation. Il se combine avec les bases en donnant des sels pour la plupart peu solubles et bien cristallisés.

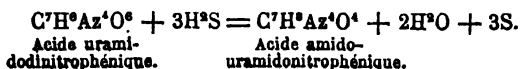
Le *sel de baryum*, $(C^7H^2Az^4O^6)^2Ba$, desséché à 135°, se dépose de sa solution aqueuse bouillante en aiguilles d'un rouge de sang.

Le *sel d'argent*, $C^7H^2Az^4O^6, Ag$, est un précipité amorphe d'un rouge jaunâtre.

Acide amido-uramidonitrophénique :



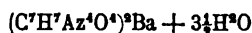
Pour préparer cet acide, on traite à chaud l'acide précédent par du sulfure d'ammonium en excès. La réaction est terminée lorsque le sel ammoniacal peu soluble de l'acide précédent ne se dépose plus par le refroidissement. On ajoute de l'acide chlorhydrique concentré, en évitant toute élévation de température, jusqu'à ce qu'un excès ne produise plus de précipité. Le précipité est séparé de l'eau mère et traité à plusieurs reprises par de l'eau chaude, mais non bouillante. On filtre pour séparer le soufre et on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à ce que le précipité, d'abord formé, se dissolve de nouveau; on filtre encore et on ajoute de l'acide acétique; la presque totalité de l'acide nouveau se dépose alors, surtout après quelque temps, sous forme d'aiguilles d'un rouge brun. Il est peu soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool bouillant; l'éther le dissout encore moins. Chauffé sur une lame de platine, il se décompose avec une légère détonation. Il se forme en vertu de l'équation :



Cet acide se combine aussi bien avec les bases qu'avec les acides. Les combinaisons avec les acides se distinguent surtout par leur facile décomposition; en effet, la solution aqueuse se transforme à l'ébullition en ammoniacque et en un acide qui sera décrit plus loin. Les composés renfermant des bases peuvent, au contraire, être bouillis avec de l'eau pendant des heures sans s'altérer.

Le *chlorhydrate*, $C^7H^5Az^3O^4.HCl$, s'obtient sous la forme de petites feuilles brillantes, minces, d'un blanc sale, lorsqu'on fait dissoudre l'acide libre dans de l'acide chlorhydrique faible tiède, et qu'on ajoute à la solution de l'acide chlorhydrique concentré. Il est soluble à froid dans l'eau.

On obtient le *composé barytique* :

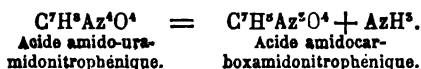


en mélangeant une solution ammoniacale chaude et concentrée de l'acide amido-uramidonitrophénique avec du chlorure de baryum; il forme des aiguilles brillantes, d'un bleu d'acier, assez solubles dans l'eau bouillante, très-peu solubles dans l'eau froide.

L'*acide amidocarboxamidonitrophénique* :



se forme lorsqu'on fait bouillir pendant un quart d'heure environ la solution chlorhydrique de l'acide précédent. Par le refroidissement, la solution se prend en une bouillie cristalline jaune, si toutefois elle n'est pas trop étendue. Ce nouvel acide est peu soluble, même dans l'eau bouillante, et y cristallise en aiguilles d'un jaune d'or. Il est beaucoup plus soluble dans l'alcool que dans l'eau, il est très-peu soluble dans l'éther. Chauffé sur une lame de platine, il se décompose avec une légère détonation. Sa formation s'explique par l'équation suivante :

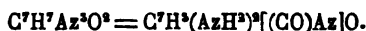


Cet acide se combine aux bases et aux acides, mais ses propriétés basiques sont très-peu prononcées : ce qui l'indique, c'est que ses combinaisons avec les acides sont détruites même par l'eau froide.

Le *chlorhydrate*, $C^7H^5Az^3O^4.HCl + H^2O$, se produit lorsqu'on fait dissoudre l'acide libre dans de l'acide chlorhydrique bouillant étendu d'un égal volume d'eau; pendant le refroidissement, il se dépose sous forme de petites feuilles brillantes blanches. A 110° , ce composé perd son eau de cristallisation et son acide chlorhydrique.

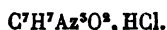
Le sel de baryum, $(C^7H^4Az^2O^4)^2Ba$, constitue des aiguilles jaunes, peu solubles, qui se forment lorsqu'on additionne de chlorure de baryum la solution ammoniacale de l'acide. Il renferme de l'eau de cristallisation qui ne peut être chassée qu'avec la plus grande difficulté.

Acide diamidocarboxamidophénique :



Ce composé se forme lorsqu'on réduit l'acide amidocarboxamidonitrophénique par l'étain et l'acide chlorhydrique. On l'obtient sous forme de sel double d'étain très-peu soluble, cristallisant en aiguilles blanches; en traitant par l'hydrogène sulfuré, on a le chlorhydrate, qui est très-peu soluble, principalement dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique. Si on dissout ce sel dans l'eau bouillante et qu'on ajoute de l'ammoniaque, l'acide diamidocarboxamidophénique se dépose pendant le refroidissement, en aiguilles orangées qu'on fait recristalliser dans l'eau bouillante additionnée de charbon animal. Du reste, il n'est pas possible de l'obtenir incolore, car, exposé à l'état humide à l'air, il s'oxyde facilement en donnant naissance à un corps brun. Il se dissout peu dans l'eau même bouillante, et moins encore dans l'alcool et dans l'éther. Sa solution n'agit pas sur les couleurs végétales. Il se combine avec les acides minéraux; la potasse caustique et l'eau de baryte le dissolvent, mais l'acide carbonique le précipite déjà de ces solutions.

Chlorhydrate d'acide diamidocarboxamidophénique :



Ce sel, obtenu ainsi qu'il est dit plus haut, cristallise en petites feuilles blanches, qui, exposées humides à l'air, se colorent rapidement en brun.

Sur l'action de la potasse sur l'acide orthobromobenzoïque,
par M. H. HUEBNER (1).

L'acide orthobromobenzoïque fusible à 155° , fondu avec de la potasse, se transforme en acide oxybenzoïque; mais en même temps il se forme toujours une petite quantité d'acide salicylique. Ce fait, qui est en contradiction avec la théorie, a été le sujet de beaucoup de discussions, et jusqu'ici on n'était pas arrivé à en donner une explication. L'auteur a d'abord répété de nouveau l'expérience, en

1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. VII, p. 562.

chauffant pendant six heures entre 230 et 280°, avec de la potasse, de l'acide bromobenzoïque purifié par douze cristallisations successives, et fusible toujours à 155-156°. Le résultat a été le même; à côté de l'acide oxybenzoïque, il a obtenu en moyenne, pour 10 grammes d'acide bromé, 0^{sr},23 d'acide salicylique.

L'auteur explique cette formation d'acide salicylique par la décomposition, sous l'influence de l'alcali, d'une partie de l'acide oxybenzoïque en phénol et carbonate alcalin, et recombinaison de ces deux substances avec production d'acide salicylique. Cette hypothèse se trouve en effet vérifiée. Lorsqu'on chauffe pendant huit heures 10 p. de phénol avec 2 p. de carbonate de sodium et un excès de potasse entre 193 et 280°, il se forme de l'acide salicylique; l'auteur a obtenu ainsi, avec 10 grammes de phénol, 0^{sr},047 d'acide.

Sur un nouveau mode de formation de l'acide orthotoluïque,
par MM. W. RAMSAY et R. FITTIG (1).

M. V. Meyer a transformé, il y a deux ans (2), l'acide orthosulfobenzoïque en acide isophtalique, et émis l'opinion que cet acide et par suite tous les dérivés « ortho » du toluène appartiennent probablement à la série de l'acide isophtalique (méta). Les auteurs, pour donner de nouveaux points d'appui à cette supposition, ont converti les deux acides sulfoconjugués du toluène au moyen du cyanure de potassium en acides toluïques, et ont observé que l'acide crésylparasulfureux fournit de l'acide toluïque ordinaire, tandis que l'acide crésylmétasulfureux donne de l'acide orthotoluïque. Le sel de potassium de l'acide *méta* ne peut être séparé entièrement du sel isomère, et les auteurs l'ont distillé tel quel avec du cyanure de potassium; le produit distillé, soumis à une ébullition avec de la potasse alcoolique se transforme en deux acides toluïques isomériques. Les auteurs ont essayé de séparer ces acides par cristallisations fractionnées des sels de calcium, et sont arrivés à obtenir par ce moyen le sel de l'acide toluïque ordinaire (paratoluïque) à l'état de pureté; celui de l'acide orthotoluïque, au contraire, étant le plus soluble, reste toujours mélangé d'une certaine quantité du premier sel. Mais la purification de l'orthotoluate de calcium se fait très-facilement lorsqu'on fait succéder à la cristallisation dans l'eau une

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. VII, p. 584.

(2) Voyez *Bulletin de la Société chimique* [2], t. XIV, p. 321.

cristallisation dans l'alcool faible (à 25 %), dans lequel l'orthotoluat est moins soluble que son isomère.

L'acide orthotoluïque ainsi obtenu fond à 102° et donne un acide nitré fusible à 145°; son sel de calcium contient $2H^2O$.

Les auteurs ont encore essayé de transformer la pseudotoluidine en nitrile par la méthode Hofmann, au moyen de l'acide oxalique; mais jusqu'ici ils ne sont pas arrivés au résultat voulu.

Les résultats des auteurs sont en accord avec ceux obtenus par M. Meyer il y a deux ans, et rendent très-probable que l'acide salicylique et par suite tous les dérivés *méta* de la série du toluène appartiennent à la série de l'acide phtalique (*ortho*). Ce fait entraînerait un changement de nom pour toute la série salicylique. Toutefois, pour éviter des confusions inutiles, il sera utile d'attendre que les expériences se multiplient; car dans toutes les réactions qui se font à haute température, un changement moléculaire ne paraît pas impossible.

**Sur la présence de l'inosite dans le jus de raisin,
par M. HILGER (1).**

L'auteur a constaté la présence de l'inosite dans le jus de différentes espèces de raisin. Il traite le suc récent par la baryte, filtre, précipite par l'acétate de plomb, et évapore au bain-marie le liquide filtré et débarrassé par l'hydrogène sulfuré du plomb qu'il contient. Le résidu, épuisé à plusieurs reprises par l'alcool bouillant, est dissous dans l'eau et précipité par le sous-acétate de plomb; le précipité décomposé par l'hydrogène sulfuré fournit une solution d'inosite, qu'il suffit de concentrer et d'additionner d'un mélange de 10 p. d'alcool et 1 p. d'éther pour obtenir un dépôt d'inosite pure.

Vohl avait déjà constaté que l'inosite, en présence d'une matière animale en putréfaction, se transforme en acides butyrique et lactique. L'auteur, pour répéter cette expérience, a abandonné pendant 8 à 15 jours une solution d'inosite avec du fromage, débarrassée de la matière grasse qu'il contient, en maintenant la température vers 20 à 26°. Il a constaté qu'il se forme en effet de l'acide butyrique, un peu d'acide propionique et de l'acide *sarcrolactique*. Ce dernier fait est très-important parce qu'il rend probable la formation de l'acide sarcrolactique, dans les muscles, aux dépens de

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLX, p. 333. — Décembre 1871.

l'inosite. L'acide sarcolactique a été caractérisé par la solubilité et l'eau de cristallisation des sels de zinc, de calcium et de cuivre.

L'auteur a encore vérifié les indications de Dossios sur l'oxydation de l'acide sarcolactique. Comme ce chimiste l'avait indiqué, cet acide, oxydé par un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique, se convertit en acide *malonique*. L'acide obtenu possède l'aspect des cristaux d'acide malonique, et son sel d'argent renferme $C^2H^2Ag^2O^4$.

CHIMIE ANIMALE.

Sur la présence de la chondrine dans les enveloppes des tuniciers, par M. SCHAEFER (1).

Les enveloppes de différentes espèces des tuniciers, chauffées sous pression avec de l'eau, fournissent une solution aqueuse opaline, qui ne se prend pas en gelée lorsqu'on l'évapore et qui possède toutes les réactions de la chondrine. Le résidu laissé par évaporation de cette solution, traité successivement à froid par l'acide chlorhydrique, l'eau et l'alcool, renferme encore 18,4 % de cendres et, abstraction faite de celle-ci, 15,0 % d'azote.

En faisant bouillir pendant deux jours les enveloppes des tuniciers avec de la potasse très-étendue, et précipitant la solution par l'acide chlorhydrique, l'auteur a obtenu une substance qu'il a purifiée par lavage à l'acide étendu, à l'eau et à l'alcool. A l'état sec, cette matière constitue une masse diaphane cornée brune, qui possède toutes les réactions de la chondrine et qui, abstraction faite de 4,5 % de cendres, contient 14,48 % d'azote.

Sur la cellulose animale, par M. SCHAEFER (2).

La substance hydrocarbonée, qui forme la majeure partie des enveloppes des tuniciers, possède la composition de la cellulose, mais en diffère, suivant M. Berthelot, qui a proposé de la désigner sous le nom de tunicine.

L'auteur a repris l'étude de ce corps, et, se basant sur les réac-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLX, p. 330.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLX, p. 312.

tions suivantes, il conclut à l'identité de la tunicine avec la cellulose.

Composition, $C=44,09$; $H=6,30$; $O=49,61$.

Elle donne avec l'acide sulfurique et l'iode une coloration violette, se dissout dans le réactif de Schweizer et est reprecipitée par les acides. La substance reprecipitée a perdu sa structure primitive et est devenue soluble dans l'acide chlorhydrique étendu; l'iode la colore encore. La substance primitive est transformée par une action prolongée de l'acide sulfurique étendu en sucre fermentescible. L'acide nitrique la convertit en pyroxyline.

Sur la présence de la paralbumine dans la sérosité de l'ascite, par M. HILGER (1).

La paralbumine, qui n'a été rencontrée jusqu'à présent que dans les kystes de l'ovaire, se trouve, suivant l'auteur, dans la sérosité de l'ascite. Ces liquides ne renferment pas de sérine.

Transformation de la bilirubine dans la matière colorante du sang, par M. B. MALY (2).

Lorsqu'on ajoute de l'amalgame de sodium à de la bilirubine dissoute dans une lessive faible de potasse ou de soude, la solution, presque opaque, devient de plus en plus claire, et, après deux ou trois jours, elle est jaune ou d'un jaune brun clair.

L'acide chlorhydrique colore ce liquide en rouge et en précipite des flocons bruns ayant encore, comme la cholépyrrhine ou bilirubine, les caractères d'un acide faible, se dissolvant dans les alcalis, et formant avec les solutions métalliques des flocons rouges insolubles.

Ce nouveau pigment est soluble dans l'alcool, fort peu dans l'eau. Ses solutions alcalines ont la couleur de l'urine normale; par l'addition d'un acide, cette couleur devient rouge ou brunâtre, si les solutions sont étendues, comme de l'urine rendue très-acide. Il offre en solution acide une bande d'absorption foncée d'une grande intensité, entre le vert et le bleu (entre les lignes b et F de Fraunhofer); en solution alcaline, cette bande est un peu plus faible et plus sur la gauche. La solution ammoniacale, additionnée de quelques

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLX, p. 338.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXI, p. 368. — Mars 1872.

gouttes de chlorure de zinc, de manière à redissoudre le précipité, devient rose, et acquiert une fluorescence verte d'une grande beauté; la bande d'absorption est alors la même que pour les solutions alcalines, mais beaucoup plus noire. Ce sont là les caractères de l'urobiline de M. Jaffé (1), avec laquelle le pigment décrit par l'auteur est identique. Il est de même identique avec le pigment que MM. Vanlair et Masius ont retiré des excréments par l'alcool, et avec celui de l'urine, extrait d'après la méthode de Scherer.

L'eau précipite le dérivé de la bilirubine de sa solution alcoolique et de sa solution dans l'acide sulfurique concentré. Ce dérivé est soluble dans l'éther, les hydrocarbures, l'acide acétique et le chloroforme. Sa solubilité dans l'eau est augmentée par la présence du glycocholate et du phosphate de soude. Il peut être séché à 100°, mais ne fond pas sans décomposition. Il renferme 1,5 pour 100 de carbone de moins et autant d'hydrogène de plus que la bilirubine. L'auteur le désigne sous le nom d'*hydrobilirubine*. Ses combinaisons métalliques seront décrites ultérieurement. Le sel barytique est soluble.

La biliverdine se comporte comme la bilirubine.

La formation de l'hydrobilirubine (urobiline) dans l'intestin est due également à l'action de l'hydrogène, qui est abondamment contenu dans les gaz intestinaux.

Recherches sur les propriétés physiologiques des cyanates,
par MM. RABUTEAU et MASSUL (2).

Quand on porte en une fois dans l'estomac d'un chien 3 gr. de cyanate de potasse, il n'éprouve aucun malaise; les urines deviennent alcalines par suite de la formation du carbonate de potasse. L'injection de 25 centigr. de ce sel dans les veines d'un chien rend ses urines légèrement alcalines. Ce même sel, injecté dans le sang chez un chien, à la dose de 1 gr., produit la mort, mais le sulfate, le chlorure, le bicarbonate de potasse, injectés à la même dose, produisent le même effet. De plus, le cyanate de soude peut être injecté impunément chez un chien à la dose de 1 gr., les sels de soude étant inoffensifs, comparativement aux sels de potasse. Le carbonate d'ammoniaque, qui doit résulter aussi de cette décompo-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 84.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 57. — 1872.

sition des cyanates, ne se retrouve pas dans les urines; il est changé en chlorhydrate.

L'urée, injectée dans le sang ou ingérée dans l'estomac, se retrouve en nature dans les urines.

**Quelques observations de bile incolore,
par M. E. RITTER (1).**

On a signalé souvent dans les autopsies la présence de vésicules remplies d'un liquide incolore que l'on regarde d'ordinaire comme du mucus.

L'auteur a fait un certain nombre d'observations desquelles il résulte que ces liquides renferment parfois les sels des acides biliaires, sans traces de matières colorantes.

La recherche des acides biliaires a été faite par le réactif de Pettenkoffer, et celle des matières colorantes par l'acide azotique. L'eau et l'ensemble des matières organiques et inorganiques ont été déterminés sur une partie du liquide. Le reste, évaporé à sec, a été repris par de l'alcool absolu, puis précipité par l'éther. La partie insoluble dans l'éther, évaporée et desséchée à 105°, a été pesée et est considérée comme formée par les sels des acides biliaires. La solution dans l'alcool étheré, évaporée à siccité, a été reprise par de l'éther absolu, qui a dissous la graisse et la cholestérine.

L'auteur fait remarquer, après avoir donné le détail de ses observations et de ses analyses, que dans quelques cas, surtout chez les animaux, la bile incolore coïncide avec l'ictère; mais dans tous les cas, le foie présente une dégénérescence graisseuse plus ou moins avancée.

**Note sur les analyses des gaz du sang; influence de l'eau,
par MM. A. ESTOR et C. SAINT-PIERRE (2).**

L'eau chaude ajoutée au sang et bouillie avec lui permet d'extraire des quantités d'oxygène plus considérables que celles que fournit le sang sans cette addition.

Les auteurs s'occupent de rechercher l'origine de cet oxygène.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 813. — 1872.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 330. — 1872.

Sur l'analyse du lait de femme, par M. A. SCHUKOFFSKY (1).

Le lait de femme, par différents de ses caractères, s'écarte du lait de vache, et ces différences sont la cause que certains procédés d'analyses, qui donnent de bons résultats avec le lait de vache, ne peuvent être employés dans le cas du lait de femme. L'auteur a observé qu'en agitant fortement du lait de femme frais avec son volume d'éther, on obtient un liquide homogène demi-transparent, d'une consistance épaisse. Au bout de quelques jours, la masse se sépare en deux couches : l'inférieure, aqueuse, opaline; la supérieure, épaisse, de la consistance de l'empois d'amidon. Se basant sur ces faits, l'auteur propose le procédé suivant pour doser le beurre dans le lait de la femme. On agite 20 à 25 cc. de lait avec son volume d'éther, on ajoute ensuite 30 à 35 cc. d'alcool fort et on laisse le tout en repos pendant 24 heures. Au bout de ce temps, on trouve très-souvent le vase tapissé de petits cristaux de sucre de lait; on filtre et on lave la caséine sur le filtre avec un mélange d'alcool et d'éther. Le liquide filtré est évaporé au bain-marie, de manière à chasser l'éther et la totalité de l'alcool, et le résidu est traité par l'éther qui dissout le beurre; on évapore alors la solution éthérée dans un vase taré, on sèche à 100° et l'on pèse.

CHIMIE APPLIQUÉE.

Revue des brevets anglais.

1846. — *Extrait pour le traitement du cancer et autres maladies.* A. M. CLARK, 14 juillet 1871.

L'auteur prépare un extrait de la plante connue dans l'Amérique du Sud sous le nom de condurango. L'écorce ou la plante elle-même est réduite en poudre, puis traitée par l'eau ou l'alcool, suivant la force de l'extrait que l'on désire obtenir. Les solutions évaporées fournissent l'extrait solide.

1854. — *Absorption des gaz.* J. HARGREAVES et T. ROBINSON, 14 juillet 1871.

Dans un appareil de forme quelconque, mais que les inventeurs préfèrent cylindrique, ils disposent une série de tablettes circulaires et superposées, puis un système d'agitateurs pouvant, en

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 75. — 1872 n° 3.

raclant les corps solides destinés à absorber les gaz, les faire tomber d'une tablette à l'autre, jusqu'à ce que ces corps solides atteignent le fond de l'appareil, d'où ils tombent dans un récipient *ad hoc*. Les gaz sont dirigés de bas en haut à travers l'appareil, de manière à traverser toute la masse des corps absorbants avec lesquels ils sont constamment en contact, et dont la surface est renouvelée sans cesse au moyen des agitateurs.

L'arbre qui sert à mettre en mouvement les agitateurs est creux et peut être refroidi au moyen d'un courant d'eau.

1857. — *Purification du gaz*. F. G. EVANS, 15 juillet 1871.

L'inventeur décompose les produits sulfurés au moyen d'un jet de vapeur d'eau surchauffée, qu'il dirige dans le grand conduit du gaz. Il se produit de l'hydrogène sulfuré, qui est absorbé par les procédés ordinaires.

1908. — *Sulfate de soude, etc.* H. DEACON, 21 juillet 1871.

Ce procédé consiste à faire passer un mélange d'oxygène ou d'air et de vapeurs d'acide sulfurique anhydre (SO^4) au-dessus ou au travers de la masse de chlorure de sodium ou de potassium chauffée. Il se produit la quantité de sulfate de soude correspondant au chlorure employé, et il se dégage du chlore.

1917. — *Purification de la levûre*. J. FORDRED, 21 juillet 1871.

On délaye la levûre dans l'eau, on passe par une toile, on ajoute du borax à la solution filtrée, puis l'on exprime le caillot qui s'est séparé. On répète cette opération une ou deux fois, puis on enlève le borax par des lavages.

1918. — *Préparation du chlorate de potasse*. W. HUNT, 21 juillet 1871.

On dirige du chlore dilué dans une caisse verticale contenant des tuiles superposées sur lesquelles on fait tomber un lait de chaux. Il se forme du chlorate de chaux qu'on transforme en sel de potasse par l'ébullition avec du chlorure de potassium. On obtient immédiatement du chlorate de potasse si le lait de chaux est mélangé de chlorure de potassium.

1923. — *Traitement des pyrites*. J. HARGRAEVES et T. ROBINSON, 21 juillet 1871.

On grille les pyrites dans des cornues, puis on traite le résidu, vers 450° , par du chlore ou du gaz chlorhydrique.

1928. — *Sulfate de soude*. J. HARGRAEYES et T. ROBINSON, 22 juillet 1871.

On fond du chlorure de sodium avec du charbon riche en soufre et on soumet le mélange pâteux à l'action d'un courant de vapeur d'eau.

1963. — *Pâte à papier*. W. LOWE, 26 juillet.

On fait digérer de la paille ou autres matières filamenteuses, coupées menu, avec une lessive de potasse froide, puis, après lavage, on l'introduit dans une chaudière cylindrique pour la soumettre à l'action de la vapeur d'eau, sous une forte pression, pendant quelque temps. On lave ensuite la pâte, on la blanchit et on la fait passer entre deux meules, mais sans l'écraser.

1982. — *Traitement de la fonte, des minerais de fer et des sels de fer*. T. THOMSON, 28 juillet 1871.

L'invention consiste à pulvériser et à mélanger intimement le minerai, ou les sels de fer, avec le combustible et la chaux réduits également en poudre, et à mettre ce mélange, sur une couche de deux pouces d'épaisseur, en contact dans un fourneau avec un bain de fer fondu au préalable; puis lorsque toute la masse est en fusion, à agiter et produire un dégagement de gaz au moyen de spatules en bois. Les gaz libres, ainsi produits, réagissent et favorisent l'homogénéité de la masse; lorsque la réduction est terminée, on coule au moyen d'un trou placé *ad hoc* et de manière à laisser toujours une certaine quantité de fer fondu dans le fourneau. La réduction d'une nouvelle quantité de minerai se fait en répétant exactement l'opération que nous venons de décrire.

1984. — *Pâte de papier*. J. BROAD, 28 juillet 1871.

Le principe de cette patente consiste dans l'emploi du tan ou de déchets d'écorce de tanneries comme matière première pour la fabrication de la pâte à papier.

A cet effet, on chauffe sous pression le tan avec une solution aqueuse de soude caustique. Il suffit, pour séparer les matières étrangères non attaquées, de passer la pâte brute dans une machine munie d'agitateurs, sous un courant d'eau.

1985. — *Emploi des résidus de goudrons et leur application pour le pavage*. B. H. PAUL, 28 juillet 1871.

L'auteur mélange les résidus provenant de la distillation des goudrons, des huiles brutes de pétrole, paraffine, ou de bitumes naturels, avec un mélange de grès et de terre glaise calcinée. Il pro-

duit ainsi par compression des matériaux pouvant être appliqués au pavage.

2040. — *Obtention d'extraits des végétaux ou d'autres substances.* W. J. CURTIS, 2 août 1871.

L'objet de cette invention est de faciliter l'obtention d'extraits des infusions de substances diverses, au moyen d'une circulation forcée d'eau à travers la masse, jusqu'à ce que tous les principes utiles soient extraits des substances soumises à l'opération.

2056. — *Utilisation des déchets d'animaux.* D. C. KNAB, 3 août 1871.

Cette invention a trait au traitement des substances azotées, provenant généralement d'origine animale, par l'acide chlorhydrique concentré du commerce à une haute température.

2057. — *Consolidation et solidification des huiles.* E. J. W. PARNACOTT, 3 août 1871.

On dispose des réservoirs dans lesquels on mélange les huiles destinées à la production des toiles cirées avec du sulfate de cuivre, de zinc ou de l'acétate de plomb calcinés et pulvérisés; le mélange est facilité au moyen d'un violent courant d'air produit par une soufflerie. La masse pâteuse ainsi produite est passée à travers des cylindres, et, suivant sa destination, elle est mélangée et broyée soit avec de la litharge, du cuir pulvérisé, de la poussière de liège, de la sciure de bois, ou de la tourbe pulvérisée.

Si l'on veut préparer des matières plus dures, il suffit de la mélanger avec du soufre, de la fondre et de la couler dans des moules.

2080. — *Acide phosphorique et phosphore.* B. TANNER, 7 août 1871.

Cette invention consiste à traiter certaines solutions phosphatiques par l'acide sulfurique, oxalique ou silicique, ou des mélanges de ces corps, pour obtenir la production d'acide phosphorique ou de phosphore.

2081. — *Utilisation des gaz provenant des hauts fourneaux.* J. H. JOHNSON, 7 août 1871.

Il est décrit dans cette patente plusieurs appareils disposés de manière à permettre le lavage des gaz des hauts fourneaux, ainsi que leur écoulement uniforme à travers les fourneaux à réverbères, à flammes, ou Siemens.

2082. — *Fabrication de la bière.* J. H. JOHNSON, 7 août 1871.

L'invention consiste à ajouter au malt de la fécule de maïs ou de riz.

2086. — *Traitement des huiles minérales et autres.* R. SCOTT, 7 août 1871.

Cette patente contient la description d'un système d'appareils permettant de traiter les huiles soit par les acides, soit par les alcalis d'une façon continue, ainsi que la séparation des goudrons résultant de ces différents traitements.

2090. — *Manufacture de sucre.* J. DUNCAN et J. A. R. NEWLANDS, 8 août 1871.

Cette invention a pour but l'élimination des sels de potasse et d'ammoniaque en ajoutant à la solution saccharine, du sulfate d'alumine, en quantité suffisante pour former un alun, soit avec toute la potasse, soit avec l'ammoniaque existante. Le sulfate d'alumine peut être remplacé par un mélange de sulfate d'alumine et d'acide phosphorique, provenant du traitement du phosphate d'alumine. Après la séparation de l'alun, on ajoute de la chaux pour précipiter le léger excès de sulfate d'alumine ou d'acide phosphorique qui pourrait rester, enfin l'excès de chaux est lui-même séparé au moyen de l'acide carbonique, de l'acide tartrique ou du tartrate de soude.

2122. — *Perfectionnements dans la fabrication de la soude.* J. YOUNG, 11 août 1871.

La principale nouveauté de cette invention consiste dans la décomposition du sel ordinaire (sel marin) par le bicarbonate ou le sesquicarbonate d'ammoniaque.

2123. — *Perfectionnement dans le traitement des huiles hydrocarburées.* J. YOUNG, 11 août 1871.

On traite les huiles par l'acide chlorhydrique gazeux jusqu'à saturation pour séparer les impuretés, puis l'on distille.

2134. — *Réduction des oxydes et production du fer, du sodium, du potassium, du phosphore, du chlore et de leurs composés.* J. ANDERSON, 14 août 1871.

Cette patente est une extension des patentes n° 728 de 1871, et 2801 de 1867, dont la première n'est déjà qu'une modification et une extension de la seconde. L'inventeur décrit un système de fourneau ou de haut fourneau, divisés en compartiments, de sorte que la houille est séparée du minerai et du flux. Les carneaux par lesquels s'écoule le charbon sont fermés de manière à forcer les gaz chauds à passer par les compartiments à minerai.

On peut encore charger les mélanges de minerai, combustible,

castine, dans tous les compartiments, mais à des périodes différentes, et dans ce cas le haut de chaque compartiment nouvellement chargé doit être fermé pour être ouvert en temps convenable.

Ce mode de construction facilite encore l'emploi du feldspath, des sels de sodium ou de potassium, qui en réagissant entraînent le phosphore et le soufre. L'inventeur décrit les moyens de recueillir les substances vaporisées, ainsi que celui de les séparer des gaz chauds. Nous ne citerons ici qu'un exemple. Lors de l'emploi du chlorure de sodium, il se produit une certaine quantité de chlorure de fer qui est entraîné avec les autres produits gazeux. Pour éviter cette perte, il suffit d'injecter à un moment donné un jet de vapeur d'eau. On n'obtient ainsi qu'un dégagement d'acide chlorhydrique.

2140. — *Eaux d'égout*. J. I. LUPTON, 15 août 1871.

Les eaux sont épurées au moyen du charbon et du phosphate de chaux, puis filtrées; le résidu peut être employé comme engrais.

2143. — *Appareil pour l'extraction des graisses des déchets de cuirs ou des vieux cuirs*. J. A. SMART, 15 août 1871.

Les déchets de cuirs sont placés dans des caisses pouvant supporter une forte pression. Ces caisses sont divisées en compartiments, les déchets occupent la partie supérieure; à l'aide d'un violent courant de vapeur d'eau, que l'on dirige à travers la masse, on entraîne ainsi les graisses, qui sont purifiées avec l'acide sulfurique.

2144. — *Tannage des peaux*. HUNT, 15 août 1871.

Cette patente contient la description d'un appareil permettant d'abréger la durée du tannage.

2169. — *Extraction du soufre des résidus alcalins*. W. WELDON, 18 août 1871.

Le procédé consiste à retirer le soufre des résidus à l'état d'hydrogène sulfuré, au moyen de l'acide carbonique ou de la vapeur d'eau, puis à traiter l'hydrogène sulfuré ainsi produit par l'acide sulfureux en solution aqueuse ou par un sel de fer au maximum, ou encore par un mélange pulvérulent d'oxyde de fer ou de manganèse; dans ce cas, on régénère les réactifs employés au moyen d'un courant d'air.

2170. — *Fabrication du chlore*. W. WELDON, 18 août 1871.

On fait passer l'acide chlorhydrique mélangé d'air sur de la mousse de platine ou mieux sur de l'amiant ou un corps poreux quelconque sur lequel on a précipité du platine.

2200. — *Traitement des huiles minérales et autres.* R. C. MOFFAT et MC. LAREN, 22 août 1871.

On traite les huiles par l'acide chlorhydrique et ensuite par l'acide sulfurique. Le précipité formé par l'acide chlorhydrique est séparé des huiles qu'on lave alors à l'eau. On enlève la totalité de l'eau avant d'ajouter l'acide sulfurique. Après ce dernier traitement, on lave de nouveau les huiles à l'eau. Les eaux sont évaporées pour retirer l'acide sulfurique.

2209. — *Papier.* A. P. PRICE et R. IRVINE, 22 août 1871.

Le procédé décrit dans cette patente consiste dans l'emploi du carbonate de chaux, provenant de la décomposition du bicarbonate de chaux par la chaux caustique, dans la pâte à papier; les proportions indiquées sont 20 à 40 % de carbonate de chaux pour 100 parties de pâte.

2222. — *Peinture pour la conservation de la carène des vaisseaux de fer et autres surfaces.* A. M. CLARK, 24 août 1871.

Les principales substances entrant dans cette peinture sont les huiles de houille et les arsénates de mercure. On peut encore ajouter des résines et certaines huiles siccatives, telles que colophane, galipot, copale, essence de térébenthine, etc.

2231. — *Production d'ammoniaque.* T. J. SMITH, 25 août 1871.

Les azotures de titane $TiAz$ - Ti^2Az^2 - Ti^3Az^3 sont chauffés à une température élevée et soumis à l'action alternative de courants d'hydrogène et d'azote.

2232. — *Chlore et hypochlorites.* T. J. SMITH, 25 août 1871.

On fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux sur du peroxyde de manganèse chauffé au rouge. On obtient ainsi une certaine quantité de chlore. En faisant passer sur le résidu un courant d'oxygène, on reproduit une nouvelle quantité de chlore, que l'on peut diriger, pour régénérer le bioxyde de manganèse, dans des cuves contenant du protoxyde de manganèse et de l'hypochlorite de chaux.

2237. — *Préparation du blanc de perle.* J. T. DAUN, 25 août 1871.

On obtient des produits pouvant être appliqués en peinture ou dans la pâte à papier en précipitant deux solutions de sulfate de magnésie par un sel soluble de baryte, ou bien du chlorure de calcium par du sulfate de magnésie, ou bien enfin en décomposant

le sulfate de magnésie par de la chaux, de la baryte ou de la strontiane à l'état caustique.

2247. — *Production du gaz et du graphite de la houille.* K. W. ZENGER, 26 août 1871.

La distillation de la houille se fait à une température beaucoup plus basse que dans la production ordinaire du gaz. Les produits qui en résultent sont dirigés à travers une seconde cornue chauffée au rouge cerise. Une partie desdits produits se décompose en graphite et en gaz, que l'on peut diriger dans un gazomètre ou employer directement au chauffage des cornues.

2259. — *Teinture des déchets de laine.* C. D. ABEL. 28 août 1871.

Par ce procédé, on peut obtenir des nuances plus dégradées ou plus foncées que celles que présentent les déchets avant l'opération. On arrive à ce résultat en plongeant les déchets dans des bains réducteurs ou oxydants, que l'on produit au moyen du zinc, de l'étain, du fer et de l'acide chlorhydrique ou sulfurique, ou au moyen de chlorate de potasse, de soude, bichromate de potasse et un acide, suivant la nature des matières colorantes qui ont servi à teindre primitivement les étoffes.

2267. — *Traitement des phosphates.* J. TOWNSEND, 29 août 1871.

Le procédé décrit dans cette patente consiste 1° à traiter les phosphates d'alumine soit par l'acide chlorhydrique, soit par l'acide sulfurique; 2° à transformer le sel d'alumine produit en alun, et mettre ainsi en liberté l'acide phosphorique qui reste dans les eaux mères. Si l'on a employé de l'acide chlorhydrique lors du premier traitement, on devra ajouter du sulfate de potasse, d'ammoniaque, de soude ou de magnésie; si au contraire on a fait usage d'acide sulfurique, on pourra employer pour arriver au même résultat du chlorure de potassium, de sodium, etc.

2269. — *Fabrication du stannate de soude et du stannate de potasse.* E. P. H. VAUGHAN, 29 août 1871.

Le procédé décrit consiste dans l'action alternative des alcalis caustiques et d'un courant d'air sur de l'étain ou des surfaces étamées.

2298. — *Composition pour le traitement des peaux.* W. R. LAKE. 31 août 1871.

L'inventeur dépile les peaux ou cuirs par l'application préalable de mélasse ou de substances saccharines, puis par un traitement

avec des solutions alcalines. On peut encore enduire les peaux avec un mélange de chaux, de carbonate de soude et d'huile de poisson avec ou sans addition de mélasse.

Revue des brevets français.

92382. — *Perfectionnements aux appareils employés dans les usines à gaz pour épurer le gaz d'éclairage.* WALKER, 4 août 1871.

L'invention consiste dans une modification de l'appareil employé ordinairement, ayant pour but d'amener une division parfaite de l'eau qui parcourt le coke, de diminuer la résistance que le gaz rencontre dans l'appareil, et d'empêcher l'obstruction de celui-ci.

92397. — *Emploi dans diverses industries des savonules sodiques, potassiques et ammoniques contenus dans les bois de teintures et de toutes sortes.* CHANDET, 23 août 1871.

Ce brevet utilise les solutions alcalines (*savonule tannique*) provenant du traitement par un alcali des bois de teintures dont on a déjà retiré la matière colorante. Le résidu insoluble est employé dans la fabrication du papier, et le liquide peut remplacer le tannin dans un grand nombre d'industries.

92422. — *Procédé de fabrication du cristal.* CLÉMANDOT, 9 août 1871.

On substitue à l'oxyde de plomb ou au minium, employés ordinairement, le carbonate de plomb ou un autre sel plombique; les sels à acide organique doivent être exclus absolument, ce qui fait que la céruse fabriquée par le procédé hollandais ne peut être employée.

Le cristal ainsi obtenu est plus limpide, d'un éclat plus vif et d'une puissance réfringente supérieure.

92432. — *Épuration des eaux d'alimentation des chaudières ou autres par le phosphate d'ammoniaque.* LAGRANGE, 9 août 1871.

On précipite la chaux des eaux séléniteuses ou carbonatées par une quantité convenable de phosphate d'ammoniaque. Le phosphate de chaux qui se dépose est employé en agriculture.

92468 et additions. — *Procédé d'impression sur tricots et tissus de laine, soie, coton, fil, etc., de toute espèce de dessin en noir ou en couleur.* GRISART, 16 août 1871.

Pour imprimer des dessins sur des étoffes minces, l'inventeur remplace les plaques métalliques par des pierres lithographiques.

Dans le cas d'un tissu épais, les pierres lithographiques ne peuvent être employées, car celles-ci ne supportent pas la grande pression que l'impression exige dans ce cas.

92505. — *Fabrication et conservation de la bière.* PASTEUR, 21 août 1871.

Ce brevet, qui n'est qu'une addition au brevet n° 91941, donne des détails plus circonstanciés sur la nouvelle fabrication de la bière. Le moût, après cuisson, est dirigé bouillant dans des vases en bois ou en métal, et refroidi dans un courant de gaz carbonique ou d'air purifié de ferments, puis mis en levain.

La bière, après sa première fermentation, est soutirée dans des fûts où elle achève de se faire et de s'éclaircir. Le moût peut être transporté aux plus grandes distances, et la bière a des qualités supérieures de goût et de conservation.

92515. — *Procédé de teinture de la laine et d'autres matières filamenteuses.* ALLART, 22 août 1871.

L'inventeur décrit un appareil simple qui permet de teindre des rubans de laine en couleurs alternes.

92529. — *Composition dite charge économique, remplaçant le sucre dans tous ses emplois en teinture.* GUICHARD et THIRAULT, 31 août 1871.

On substitue au sucre, employé ordinairement pour charger les étoffes, un mélange d'un sel neutre et incolore et d'une substance agglutinative.

Un mélange pour la charge des soies se compose de :

Sulfate de soude cristallisé.....	2 p.
Glucose.....	1 p.
Eau.....	4 p.

92543. — *Fabrication de la térébenthine ou dépuration des matières résineuses.* SARTHON, 25 août 1871.

Avant de distiller la térébenthine brute, on la chauffe avec de la vapeur d'eau jusqu'à fusion, et on la laisse pendant quelque temps en repos; les matières solides qu'elle contient se déposent et peuvent être séparées. Le produit ainsi purifié est soumis à la distillation dans un courant de vapeur d'eau.

Les résidus solides, colophane, brai ou résine, sont obtenus dans un grand état de pureté.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 19 AVRIL 1872.

Présidence de M. Schützenberger.

M. REBOUL, professeur à la Faculté des Sciences de Besançon, est nommé membre non résidant.

M. GUIGNET expose le résultat des recherches qu'il a entreprises avec M. CLOËZ sur le vert de Chine ou *lokao*. Cette matière colorante est en masses cornées, d'un vert foncé. Elle renferme 26 pour 100 de cendres (chaux, magnésie, alumine), et constitue une véritable laque. Elle est insoluble dans l'eau, mais s'y gonfle et s'y délaye. Pour isoler la matière colorante, on traite le *lokao* par de l'ammoniaque. Par l'évaporation de la solution, on obtient la *lokaïne* ammoniacale, qui est d'un bleu pur, soluble dans l'eau, pouvant teindre le coton sans mordant. La *lokaïne* : $C^{16}H^{14}O^{14}$ (en équivalents) se dédouble sous l'influence des acides en glucose et en un principe insoluble dans l'eau et dans le carbonate d'ammoniaque, la *lokaétine* : $C^{16}H^8O^{16}$. Il se produit en même temps un produit cristallin, peut-être de la phloroglucine.

Le sulfhydrate d'ammoniaque réduit la *lokaïne* en donnant une solution rouge, d'où elle est régénérée par l'action de l'air.

M. Guignet présente à la Société des échantillons teints avec la *lokaïne* ammoniacale.

M. SCHUTZENBERGER présente un travail de M. TOMMASI sur les combinaisons de l'iodure de plomb avec les acétates.

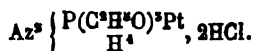
M. GRIMAUX offre à la Société un exemplaire de ses *Leçons de Chimie organique*.

M. DE LALANDE expose un nouveau procédé de fabrication du chlore, auquel il est arrivé avec M. Prud'homme, et qui repose sur l'action de l'air sur un mélange de silice et de chlorure de sodium,

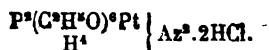
et sur la décomposition du silicate de soudé par un mélange d'acide chlorhydrique et d'air.

M. SCHUTZENBERGER a poursuivi, avec M. FONTAINE, l'étude des dérivés platiniques du trichlorure de phosphore. Le composé : $P(C^2H^5O)^3PtCl^2$ se décompose par la chaleur, avec production d'acide chlorhydrique, d'éthylène, d'éthylène chloré et d'hydruure de méthyle. Le résidu renferme de l'acide phosphorique et un produit à aspect métallique paraissant renfermer $PCPt^2$.

Le même composé se dissout dans l'ammoniaque, et l'on obtient, par évaporation dans le vide, une masse cristalline déliquescence :



Le composé $P^2(C^2H^5O)^6PtCl^2$ donne de même :



Les dérivés méthyliques donnent des combinaisons analogues.

M. FRIEDEL a continué avec M. SILVA ses recherches sur la trichlorhydrine et ses isomères. Par l'action de l'eau sur le méthylchloracétol chloré, on obtient deux isomères $C^3H^4Cl^2$, dont l'un, bouillant à 93° , est identique avec le produit obtenu par l'action du chlore à l'ombre sur le propylène chloré; l'autre bouillant à 75° , et qui s'obtient en quantité plus notable par l'action de la potasse alcoolique. Le premier se combine très-vivement au brome, en donnant un bromure : $C^3H^4Cl^2Br$, bouillant à 205° , le second donne de même un bromure bouillant à 190° ; mais l'action du brome est plus tranquille.

La trichlorhydrine donne, par l'action de la potasse alcoolique, le composé précédent bouillant vers 93° . Il en est de même de la potasse sèche. Il semble se former en même temps une petite quantité d'un troisième isomère, bouillant vers 102° et qui serait identique avec le glycide diclohydrique.

M. GRIMAUX fait connaître les premiers résultats d'un travail sur le tétrachlorure de naphthaline : $C^{10}H^8Cl^4$. Ce chlorure, chauffé à 200° avec de l'eau, fournit un composé soluble dans l'eau bouillante et cristallisable en grains durs, fusibles à 142° et renfermant : $C^{10}H^8Cl^2O^2$. Ce corps dérive du tétrachlorure par substitution de 2 fois HO à Cl^2 .

M. PISANI, au sujet d'une note de M. Rammelsberg, relative à l'analyse de la montebraïte, rappelle qu'il a antérieurement publié

sur ce sujet des résultats qui l'ont également conduit à assimiler ce minéral à l'ambygonite.

M. LEBEL a étudié l'alun d'amylamine au point de vue optique. Ce sel, dérivé de l'alcool amylique actif, exerce le pouvoir rotatoire, soit à l'état cristallisé, soit en dissolution.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Borate de chaux du Pérou (province de Tarapaca),
par M. THIÉRCÉLIN.

On trouve le borate de chaux dans la grande pampa de Tamarugal, surtout sur la bande ouest de cette plaine, le long du lit desséché d'une ancienne rivière allant du nord-est au sud-ouest. La récolte s'en fait en cassant la croûte de sel qui recouvre le sol et en creusant le sable sous-jacent avec une lame de fer étroite. Le minéral se présente alors en nodules de grosseur variable, mais dont la moyenne est du poids de 40 à 50 gr. Il existe de plus des myriades de petites concrétions de quelques millimètres de diamètre qu'on néglige à cause de leur petite dimension. Les morceaux sont arrondis, blancs, avec une teinte brune due à la terre. Leur cassure est brillante, nacrée, et présente une cristallisation lamelleuse rappelant l'acide borique. De petits prismes à reflets jaunâtres décèlent aussi la présence de la glauberite. La solubilité de la masse entière dans l'eau est très-faible; elle varie de 1 à 5 pour 100, selon la proportion de ses éléments. Les acides, au contraire, et particulièrement l'acide chlorhydrique, la dissolvent presque complètement en très-peu de temps. Étendus, ils ne la dissolvent qu'en partie.

L'analyse qualitative m'a donné les substances suivantes : HO , BoO^3 , SO^3 , CaO , NaO , Cl , SiO^2 , Fe . Quant à la potasse et à l'ammoniaque dont quelques chimistes ont constaté la présence constante, je ne puis rien affirmer à leur égard, n'en ayant pas rencontré. En tout cas, la présence du fer pourrait rendre compte de petites quantités d'ammoniaque.

Origine. — Le voisinage du volcan d'Isluga, à douze ou quinze lieues dans le nord-est, explique d'où est venu l'acide borique, soit qu'il ait été entraîné par la vapeur d'eau que les vents réguliers ont dû conduire dans ces parages, soit que, dissous dans l'eau chaude, il

ait d'abord coulé dans la rivière dont le lit reste maintenant à sec. Mais cet acide n'était pas seul : il était accompagné d'acide sulfureux qui donna naissance à l'acide sulfurique qu'on trouve aujourd'hui.

Les nombreux rognons de carbonate de chaux d'une désagrégation facile, qu'on trouve répandus sur le sol, ont dû nécessairement fournir leur base aux deux acides que vomissait le volcan, et il s'est formé du borate et du sulfate de chaux. Là se serait bornée l'action, sans l'arrivée en scène du sel commun qui s'est répandu sur toute la contrée. L'acide sulfurique a donc formé un sel double à base de soude et de chaux : c'est la *glauabérite*, qu'on trouve, du reste, à peu près partout dans la province. L'acide borique, au contraire, ne pouvant pas décomposer à froid le chlorure de sodium, a dû rester libre de combinaison avec la soude. C'est, en effet, ce que prouve l'analyse.

Composition. — Les diverses analyses faites jusqu'à présent ont prouvé que le sel renfermait 2 éq. d'acide : c'est donc un biborate de chaux à 8 éq. d'eau. Si l'on admettait que ce sel fût pur dans le minéral, on aurait la composition centésimale suivante :

BoO ³	41,18
CaO.....	16,47
HO.....	42,35;

mais il s'en faut qu'il en soit ainsi, et, sans parler de la silice, du fer, etc., la glauabérite se trouve toujours en proportion notable, quelquefois même en quantité considérable.

Comme, en définitive, cette substance résulte de l'agglomération d'un certain nombre de corps différents, l'analyse doit donner des proportions variables des divers éléments, selon les échantillons qu'on examine. Voici les résultats de quelques-unes des analyses que j'ai faites :

	1 ^{re}	2 ^e	3 ^e
HO	20,15	28,74	28,78
BoO ³	16,42	17,67	25,40
SO ³	21,56	17,80	18,00
CaO.....	15,15	13,29	17,36
NaO.....	7,75	6,89	6,97
Partie insoluble, SiO ²	10,42	8,37	0,14
Alumine et fer.....	4,31	5,10	»
NaCl.....	4,00	1,95	3,57
	99,76	99,81	100,22

Les deux premières représentent deux échantillons commerciaux,

la dernière est due à un choix fait des nodules les plus purs, et en outre débarrassés de la glauberite et de la terre qu'on a pu enlever. Il en résulte, si les deux premiers échantillons sont d'une richesse moyenne, que l'acide borique se trouve toujours dans le minéral à la dose de 16 à 18 pour 100. C'est peut-être une proportion un peu faible, sans que pourtant elle soit jamais beaucoup plus forte.

L'eau trouvée en sus des 8 éq., s'appliquant à la cristallisation du sel, doit être considérée comme hygrométrique. Cette quantité est éminemment variable.

La proportion de l'acide borique par rapport à la chaux prouve évidemment que c'est un biborate, et, comme le reste de la chaux et la soude sont employées à constituer la glauberite, on ne peut admettre la présence de la soude dans le borate.

D'après la formule du biborate de chaux, égale à : $2\text{BoO}^3\text{CaO}, 8\text{HO}$ dans laquelle l'acide figure pour 41,18 pour 100, nous devons nous attendre à trouver tous les échantillons analysés renfermer des quantités d'acide moindres que celle qui se trouve dans le sel pur. On est donc grandement étonné quand on voit dans les analyses publiées, des quantités d'acide en dehors de toute proportion avec la composition du minéral. Ainsi, dans le dictionnaire anglais de Watts, on trouve des analyses où l'acide borique figure pour 34, 43, 44, 45, 46 et même 49,5 0/0. Ce sont là certainement des analyses où la détermination de l'acide a été faite par différence. Si la méthode est facile, elle court le risque de n'être pas très-exacte.

Il faut bien convenir que l'analyse directe de l'acide borique est difficile et que cette circonstance a sans doute influé sur les procédés employés. Voulant autant que possible faire mes analyses exactes et tenant à agir directement sur l'acide, j'ai eu recours à la méthode du dosage par liqueurs titrées.

J'ai déjà dit plus haut que l'acide chlorhydrique étendu ne dissolvait pas tout le minéral. En effet, il laisse intacte toute la glauberite et n'agit absolument que sur le borate.

Si donc on fait tomber, à l'aide d'une burette, de l'acide chlorhydrique, au 50° par exemple, dans un vase où l'on a placé une quantité déterminée de borate bien pulvérisé et délayé dans un peu d'eau bleuie avec de la teinture de tournesol, au moment où l'acide employé aura décomposé tout le borate, il restera libre et rougira le tournesol. La quantité d'acide chlorhydrique employé indiquera

celle d'acide borique déplacé, et l'on en conclut la proportion pour 100.

Cette méthode facile est très-exacte et permet de faire une analyse de borate en moins d'une heure.

Sur l'acide camphique, par M. BERTHELOT.

L'acide camphique est un acide qui prend naissance, en même temps que l'alcool campholique (camphre de Bornéo), dans la réaction d'une solution alcoolique de potasse sur le camphre ordinaire (1) : les deux corps sont complémentaires, c'est-à-dire qu'une molécule d'eau, H^2O^2 , cède à une portion du camphre son hydrogène pour former l'alcool campholique, et à une autre portion du camphre son oxygène pour former l'acide camphique. L'acide camphique est donc un produit *nécessaire* de la réaction, et sa formule ne saurait être que la suivante : $\text{C}^{20}\text{H}^{16}\text{O}^4$, ou une formule polymère, ou bien encore une formule dérivée des précédentes par déshydratation. J'ai indiqué, comme la plus simple, la formule $\text{C}^{20}\text{H}^{16}\text{O}^4$, en la signalant toutefois comme douteuse, à cause de la grande difficulté que présente la purification de l'acide camphique et de ses sels, substances résineuses, non cristallisables et qui se polymérisent aisément, comme la plupart des corps incomplets et des composés térébiques.

Depuis lors, M. Wheeler a reproduit mes expériences, obtenu également l'acide camphique et publié les analyses de l'acide camphique libre et du camphate de plomb, lesquelles confirment la formule $\text{C}^{20}\text{H}^{16}\text{O}^4$ (2). Cependant M. Kächler, dans un mémoire qu'il vient de publier (3), conclut que l'acide camphique *n'existe pas*, attendu qu'il a obtenu une petite quantité d'acide campholique, $\text{C}^{20}\text{H}^{18}\text{O}^3$, dans la même réaction.

Mais cet argument est étranger à la question. La formation de l'acide campholique, qui diffère du camphre par les éléments de l'eau : $\text{C}^{20}\text{H}^{16}\text{O}^3 + \text{H}^2\text{O}^2$, ne saurait être complémentaire de celle de l'alcool campholique, qui est plus hydrogéné : $\text{C}^{20}\text{H}^{18}\text{O}^3$. Il n'est pas surprenant d'ailleurs qu'un peu d'acide campholique se forme dans la réaction de la potasse alcoolique sur le camphre, puisque

(1) *Annales de chimie*, 3^e série, t. LVI, p. 94. — 1859.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVI, p. 84 (1868).

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXII, p. 271. — Avril 1872. Voir aussi plus loin, page 419.

Delalande a obtenu ledit acide dans une réaction analogue. Or M. Kachler a opéré dans des conditions propres à exagérer la production de l'acide campholique (deux cent cinquante heures de réaction, la liqueur étant maintenue en ébullition dans un appareil ouvert et à reflux); tandis que j'avais opéré dans des circonstances bien différentes, en tubes scellés, à 180°, pendant huit à dix heures seulement. La production de l'alcool campholique diminuant rapidement avec l'abaissement de température, on voit que les conditions de l'expérience de M. Kachler sont de nature à faire prédominer la réaction qui forme l'acide campholique sur celle qui forme l'alcool.

Quelque défavorables que soient ces conditions, M. Kachler a pourtant obtenu l'acide camphique (rendu impur par les produits de son altération par l'oxygène de l'air, que l'auteur a négligé d'exclure pendant un contact de deux cent cinquante heures); et même ce corps dont il nie l'existence est le principal produit de son expérience. Il suffit de lire son mémoire pour s'en convaincre.

Combinaisons de la dulcite avec les hydracides. Étude de leurs dérivés, par M. G. BOUCHARDAT.

1° *Combinaisons formées par la dulcite et les hydracides sans élimination d'eau.* — Lorsqu'on essaye de dissoudre la dulcite dans les acides chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique, on observe que la température du mélange s'élève très-notablement dans les deux derniers hydracides; il y a au contraire une faible élévation de température qui accompagne la dissolution de la dulcite dans l'acide chlorhydrique. Les composés ainsi formés cristallisent avec 3 équivalents d'eau; ce sont des corps très-instables, se dédoublant très-aisément en leurs deux composants, se détruisant plus ou moins rapidement au contact de l'air.

Chlorhydrate de dulcite ou acide dulcichlorhydrique. — On prépare ce composé en dissolvant de la dulcite en poudre fine dans de l'acide chlorhydrique saturé à 0°; dans ces conditions un pareil acide dissout plus de son poids de matière sucrée. En abandonnant ce mélange à lui-même à une basse température pendant une journée, on voit se former des cristaux volumineux qui présentent très-sensiblement la composition indiquée par la formule



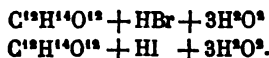
Le chlorhydrate de dulcite est très-instable; il se décompose immé-

diatement quand il est exposé à l'air ; cette circonstance s'oppose à toute détermination cristallographique. Ce composé est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré. Il cristallise par le refroidissement ; si l'on ajoute un volume d'eau égal à la solution chlorhydrique, il s'y forme un dépôt de cristaux de dulcite pure $C^{12}H^{14}O^{12}$.

L'eau décompose également le composé chlorhydrique en ses éléments.

Bromhydrate et iodhydrate de dulcite — Ces deux composés, cristallisés comme le précédent, s'obtiennent dans des conditions analogues, en faisant dissoudre à une température qui ne doit pas dépasser 60° de la dulcite dans les acides bromhydrique et iodhydrique en solution concentrée.

Ils répondent aux formules respectives :



Ces deux composés jouissent d'ailleurs de propriétés identiques à celles du chlorhydrate de dulcite.

La dulcite est moins soluble dans les acides bromhydrique et iodhydrique que dans l'acide chlorhydrique.

On a également essayé d'obtenir des combinaisons cristallisées de la mannite, de la glucose et de la galactose (α). Dans la plupart des cas il y a élévation de température ; mais on n'a pas réussi à obtenir des combinaisons cristallisées dans les circonstances indiquées.

Les combinaisons signalées précédemment appartiennent à un groupe à part de composés organiques dont on a signalé quelques exemples isolés : telle est la combinaison de mannite et d'acide formique observée par M. Knop (1), et l'acide glycérobutyrique obtenu par M. Berthelot (2). On peut considérer ces divers corps comme des acides véritables dont les sels seraient comparables à certains composés déjà observés : telles sont les combinaisons formées avec les sucres et les chlorures, bromures et iodures alcalins, etc.

2° *Combinaisons de la dulcite et des hydracides avec élimination d'eau (éthers de la dulcite)*. — 1. *Dulcite dichlorhydrique* : $C^{12}H^8(H^2O^2)^4(HCl)^2$. — Ce composé s'obtient en chauffant pendant trente à quarante heures 1 partie de dulcite avec 15 parties environ

(1) Knop, *Jahresbericht für* 1849, p. 467.

(2) Berthelot, *Ann. Chim. et Phys.*, 3^e série, t. XLII, p. 271. — 1854.

d'acide chlorhydrique saturé à 0°; par le refroidissement, il se dépose de petites paillettes cristallines de dulcité dichlorhydrique :



On lave ces cristaux à l'eau froide et on les dessèche ensuite à une basse température. Le composé que l'on forme ainsi est toujours un peu coloré par des matières charbonneuses. Il vaut mieux, pour préparer la dulcité dichlorhydrique, traiter par l'acide chlorhydrique la dulcitane monochlorhydrique :



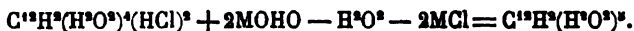
préparée comme nous l'indiquerons ensuite.

La dulcité dichlorhydrique est cristallisée. Ses cristaux se décomposent avant de fondre. Quand on opère dans un vase ouvert, il se dégage d'abord un équivalent d'acide chlorhydrique avec formation de dulcitane chlorhydrique :



Ce dernier composé se détruit ensuite en donnant des produits très-complexes.

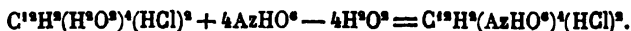
L'eau bouillante décompose la dulcité dichlorhydrique en acide chlorhydrique et en dulcitane monochlorhydrique. Les alcalis fixes en solution aqueuse produisent le même résultat en premier lieu; puis ensuite tout l'acide chlorhydrique est éliminé, et il reste de la dulcitane mélangée de sels alcalins :



Il n'y a pas de dulcité régénérée.

L'ammoniaque en solution alcoolique transforme la dulcité dichlorhydrique en chlorhydrate d'ammonium et en un chlorhydrate d'une base oxygénée, la dulcitamine. Il y a en même temps fixation de deux équivalents d'eau.

La dulcité dichlorhydrique se dissout dans deux fois et demie son poids d'acide nitrique fumant; par l'addition d'acide sulfurique concentré, il se forme un composé nitré correspondant à un éther de la dulcité :



On jette le produit de la réaction dans un excès d'eau froide; il se sépare à l'état solide; puis on le fait cristalliser en le dissolvant dans l'alcool chaud. La dulcité chloronitrique est plus stable que la dulcité dichlorhydrique; chauffée, elle fuse en laissant un résidu

de charbon toulumieux. Ce composé détone faiblement par l'action d'un choc violent.

Le perchlorure de phosphore attaque vivement à 50° la dulcité dichlorhydrique. Il est bon de modérer la réaction en ajoutant de l'oxychlorure de phosphore et du chloroforme en quantité suffisante pour dissoudre le tout. Il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il reste dissous dans le chloroforme un composé ne renfermant pas de phosphore et qui paraît être une dulcitane trichlorhydrique.

2. *Dulcitane monochlorhydrique* : $C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HCl)$. — On prépare ce composé en dissolvant dans l'eau bouillante la dulcité dichlorhydrique. Il se sépare de l'acide chlorhydrique :

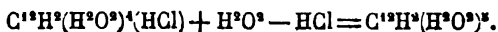


On en obtient également en évaporant les eaux mères acides de la préparation de la dulcité dichlorhydrique. Le produit, évaporé en consistance d'un sirop épais, se concrète au bout de plusieurs jours sous forme de cristaux. On exprime ces cristaux et on les traite par l'éther, qui dissout la dulcitane chlorhydrique et laisse la dulcité dichlorhydrique et des traces de dulcitane. La solution étherée, évaporée, cristallise au bout de plusieurs jours et fournit de la dulcitane chlorhydrique pure et incolore.

Ce composé est cristallisé en longues aiguilles groupées concentriquement. Il fond à 98°, en un liquide qui ne se solidifie que longtemps après. Chauffé davantage, ce composé se détruit en se charbonnant.

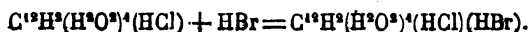
La dulcitane chlorhydrique est très-soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau ; l'éther ne l'enlève que très-imparfaitement aux solutions aqueuses. La dulcitane chlorhydrique en solution n'a pas de pouvoir rotatoire bien appréciable.

L'eau à 100° et les solutions des alcalis fixes transforment la dulcitane chlorhydrique en acide et en dulcitane :



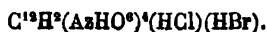
L'acide chlorhydrique en solution saturée, chauffé à 100° en présence de dulcitane chlorhydrique, la transforme en dulcité dichlorhydrique.

L'acide bromhydrique en solution saturée fournit dans les mêmes conditions de la dulcité chlorhydrobromhydrique :



Ce composé possède d'ailleurs toutes les propriétés de la dulcité

dichlorhydrique et fournit également un dérivé nitré, correspondant à la formule



L'ammoniaque en solution alcoolique change la dulcitane chlorhydrique en chlorhydrate de dulcitamine, soluble dans l'alcool absolu.

L'acide nitrosulfurique transforme la dulcitane chlorhydrique en un dérivé nitré incristallisable, soluble dans l'éther.

3° *Dulcite dibromhydrique* : $C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HBr)^2$. — On obtient ce composé en chauffant à 100° pendant quatre heures la dulcite avec de l'acide bromhydrique en solution d'une densité égale à 1,7.

Ce composé est cristallisé. Ses propriétés sont comparables à celles du dérivé chlorhydrique. Traité par l'eau bouillante, il donne de la dulcitane bromhydrique :



L'ammoniaque fournit avec la dulcite dibromhydrique du bromhydrate de dulcitamine et du bromhydrate d'ammoniaque.

L'acide nitrosulfurique la transforme également en dulcite bromnitrique, $C^{12}H^2(AzHO^6)^4(HBr)^2$, cristallisant dans l'alcool.

4° *Dulcitane bromhydrique* : $C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HBr)$. — Nous avons indiqué le mode de préparation de ce composé. Sa purification exige les mêmes manipulations que la purification de la dulcitane chlorhydrique. Ses propriétés sont également presque identiques.

L'eau et les alcalis la décomposent en dulcitane et acide bromhydrique.

L'acide bromhydrique en solution la transforme en dulcite dibromhydrique. L'acide chlorhydrique, dans des conditions analogues, la transforme en dulcite dichlorhydrique.

L'acide nitrosulfurique fournit avec la dulcitane bromhydrique un dérivé nitré incristallisable, soluble dans l'éther.

5° *Dulcitane tétrabromhydrique* : $C^{12}H^2(H^2O^2)(HBr)^4$. — Quand on chauffe à 100° de la dulcite avec de l'acide bromhydrique en solution d'une densité égale à 1,85 pendant vingt-quatre heures, il se forme un produit liquide insoluble dans l'eau, très-soluble dans le chloroforme, l'éther et l'alcool, et dont la composition répond à la formule indiquée. Ce composé est incristallisable ; à 100° il émet déjà des vapeurs qui irritent les muqueuses. Ce composé ne peut plus régénérer de dulcite ni de dulcitane par les procédés employés précédemment.

Ainsi qu'on le voit, la dulcite forme avec les hydracides deux séries de composés correspondant à la dulcite et à son anhydride, la dulcitane. Ces différents composés ont entre eux, terme à terme, des relations de composition comparables à celles qui existent entre la dichlorhydrine, par exemple, et l'épichlorhydrine. Ces relations, vérifiées d'ailleurs par les propriétés des différents composés que nous venons d'étudier, établissent un lien étroit entre la dulcite, alcool hexatomique, et la glycérine, alcool triatomique, qui peut servir de type pour tous les alcools polyatomiques.

L'acide iodhydrique ne fournit pas d'éthers. Avec la dulcite, il se produit à 100° une foule de composés de réduction, parmi lesquels le plus important est l'iodure d'isohexyle, $C^6H^{11}I$, déjà obtenu par MM. Erlenmeyer et Wanklyn.

A 270°, l'acide iodhydrique en solution concentrée fournit un carbure d'hydrogène, C^6H^{14} , bouillant à 58°, l'hydrure de dipropylène.

Sur une combinaison de bioxyde de chrome et de dichromate potassique, dichromate kalichromique, $[(CrO^2)^2(CrO^3)^2K^2O]H^2O$ (1),
par M. D. TOMMASI.

On prépare ce composé en faisant passer un courant de bioxyde d'azote dans un mélange formé de 2 parties d'acide azotique fumant et de 1 partie de dichromate potassique préalablement séché et pulvérisé.

L'opération se fait dans une capsule en porcelaine chauffée au bain-marie à une température d'environ 70°. Après une heure, on arrête le courant de bioxyde d'azote, on remplace le bain-marie par un bain de sable, et l'on chauffe la capsule jusqu'à ce que la matière soit complètement sèche et qu'elle ne dégage plus de vapeurs rutilantes. On traite le produit de la réaction par l'eau bouillante, qui enlève un composé jaune qui n'a pas encore été étudié, et laisse à l'état insoluble une poudre brune, qui n'est autre chose que le dichromate kalichromique. Cette poudre est recueillie sur un filtre, où elle est lavée à plusieurs reprises avec de l'eau chaude, et finalement séchée à l'étuve à 150°. Le produit ainsi préparé renferme une petite quantité du composé jaune, qu'on peut lui enlever complètement en le broyant pendant un certain temps dans un mortier avec de l'eau bouillante.

La formation du dichromate kalichromique peut s'expliquer

(1) $O=16$.

en supposant que, par l'action simultanée de l'acide azotique et du bioxyde d'azote, le dichromate potassique serait transformé en partie en azotate chromique, qui, sous l'influence de la chaleur, serait décomposé en bioxyde de chrome et bioxyde d'azote, et que, finalement, le bioxyde de chrome se trouvant en présence d'une certaine quantité de dichromate potassique s'unirait à celui-ci pour donner naissance au dichromate kalichromique.

Ce composé se présente sous la forme d'une poudre amorphe d'un brun violacé, douce au toucher, sans saveur ni odeur. Sa densité à 14° est égale à 2,28 environ. Ce corps est complètement insoluble dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique, etc. Chauffé au-dessus de 300°, il fond et se décompose en sesquioxyde chromique, oxygène, chromate potassique et eau. La réaction a lieu de la manière suivante :



L'acide azotique est presque sans action sur ce composé, à la température ordinaire ; sous l'influence de la chaleur, il en dissout une certaine quantité en le transformant en acide chromique. L'acide sulfurique ne l'attaque pas à froid ; à chaud, il le dissout aisément en prenant une teinte verte ; cette solution, neutralisée par l'ammoniaque, donne du chromate neutre d'ammonium.

L'acide sulfureux en solution aqueuse le dissout en faible quantité. L'acide chlorhydrique concentré et bouillant le dissout avec dégagement de chlore. Le dichromate kalichromique mêlé à du chlorate potassique ne détone pas par le choc.

Chauffé sur une lame de platine, ce mélange produit une vive déflagration.

L'analyse de ce composé a donné les résultats suivants :

	Expérience.	Théorie.
Chrome.....	46,0	46,3
Potasse.....	16,5	16,6
Eau.....	3,4	3,2
Oxygène.....	34,2	33,9
	100,1	

Ces nombres conduisent à la formule suivante :



Dans une prochaine séance, j'aurai l'honneur de présenter à la Société chimique le résultat de mes recherches relatives à l'action

du bioxyde d'azote sur les solutions nitriques de quelques chromates, et en particulier de ceux de sodium et d'ammonium.

Ces recherches ont été faites au laboratoire de chimie de M. Schützenberger, à la Sorbonne.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur l'action de l'oxychlorure de carbone liquide sur quelques amides, par M. H. SCHMIDT (1).

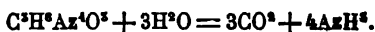
M. Hallwachs (2), en répétant les expériences de M. Pönsagen, avait déjà reconnu que la cyanurée n'est que de l'ammélide impure, et que l'acide dicyanique est de l'acide cyanurique. L'auteur est arrivé au même résultat que M. Hallwachs.

Action du phosgène sur l'urée.— Lorsqu'on fait chauffer à 100° pendant deux jours de l'urée avec un excès de phosgène liquide en tube scellé, il se forme de l'acide chlorhydrique et de la *carbonyle-diurée*. Celle-ci est une poudre cristalline blanche volumineuse qui, vue au microscope, constitue un amas de petites aiguilles, indistinctement dentelées; elle est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, presque insoluble dans l'alcool à froid, un peu soluble à chaud; elle est insoluble dans l'éther, le chloroforme et le sulfure de carbone. Chauffée sur une lame de platine, elle se volatilise en entier en dégageant de l'ammoniaque et des vapeurs d'acide cyanique. Si on la chauffe lentement dans un tube à essai, elle se décompose en ammoniaque et en acide cyanurique. L'acide sulfurique concentré dissout la carbonyle-diurée sans la décomposer; si on ajoute

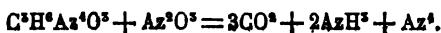
(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 35. — 1872, n° 1 et 2. — Voir *Bulletin de la Société chimique* [2], t. xvi, p. 100.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. xiv, p. 220.

de l'eau, ou si on neutralise l'acide, elle se précipite sans altération; si on chauffe la dissolution, de l'eau est fixée, de l'acide carbonique se dégage et il se forme du sulfate d'ammoniaque :

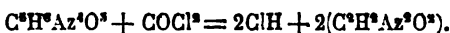


La carbonyle-diurée se dissout aussi dans l'acide chlorhydrique fumant et dans l'acide azotique concentré; le premier de ces acides ne la décompose même pas par une ébullition prolongée, tandis que le second la scinde en ammoniaque, acide carbonique et azote. L'acide azoteux agit de même, à chaud :



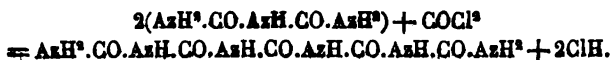
Les alcalis caustiques et carbonatés la dissolvent sans la décomposer, et ne la changent qu'à l'ébullition en ammoniaque et en acide cyanurique. Elle ne se combine ni avec les acides, ni avec les bases, ni avec les sels; toutefois, une solution étendue d'azotate de mercure précipite une solution bouillante de carbonyle-diurée; il se forme le composé $C^2H^2Az^2O^2 + HgO$. C'est une poudre cristalline blanche volumineuse, insoluble dans l'eau froide ou bouillante. Les acides dilués la dissolvent à chaud en lui enlevant de l'oxyde de mercure, de sorte que pendant le refroidissement de la solution, il se dépose de la carbonyle-diurée.

Action du phosgène sur la carbonyle-diurée. — Lorsqu'on chauffe à 150-160° en vase clos, pendant douze heures, de la carbonyle-diurée avec un excès de phosgène, il se forme des acides chlorhydrique, cyanurique et dicyanique; l'équation suivante rend compte de la formation du dernier de ces acides :



Sans doute qu'à 150-160° la plus grande partie de l'acide dicyanique se transforme en acide cyanurique; il n'a pas été possible de séparer ces deux acides.

Action du phosgène sur le biuret. — L'auteur a reconnu le procédé de préparation du biuret de M. Baeyer (1) comme le plus avantageux. Le biuret chauffé à 60° pendant douze heures, en vase clos, avec un excès de phosgène, se transforme en acide chlorhydrique et en carbonyle-dibiuret :



(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxxxi, p. 251.

Les formules développées font voir que le carbonyle-dibiuret peut être regardé comme formé de deux molécules de biuret ayant perdu chacune un atome d'hydrogène, à la place desquels s'est substitué un carbonyle.

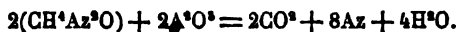
Cette nouvelle combinaison est une poudre cristalline blanche, légère, qui, dissoute dans l'eau chaude, se dépose pendant le refroidissement sous forme de grumeaux. Au moyen d'un fort grossissement, on reconnaît une agglomération rayonnée et dentelée. Elle est peu soluble dans l'eau froide, mais plus soluble que la carbonyle-diurée; le même rapport existe pour la solubilité dans l'eau bouillante. Elle est presque entièrement insoluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et le sulfure de carbone, mais elle se dissout facilement et sans décomposition à froid dans les alcalis et les acides minéraux. Chauffée sur une lame de platine, elle fond et se volatilise complètement, en dégageant de l'ammoniaque, de l'acide carbonique et des vapeurs d'acide cyanique. Lorsqu'on chauffe avec précaution du carbonyle-dibiuret dans un petit ballon, il fond, dégage de l'ammoniaque et de l'acide carbonique, et il reste un mélange d'urée, d'acide cyanurique et d'ammélide.

L'acide sulfurique concentré dissout le carbonyle-dibiuret sans s'y combiner; l'addition d'eau détermine en partie le dépôt du carbonyle-dibiuret, qui augmente, lorsqu'on neutralise par un alcali; si on chauffe, il y a décomposition complète en acide carbonique et ammoniaque.

Lorsqu'on dirige du gaz acide azoteux à travers une solution chaude de carbonyle-dibiuret renfermant ce corps en suspension, il se forme de l'acide carbonique, de l'azotate d'urée mélangé d'un peu d'acide cyanurique et de l'azotate d'ammoniaque :



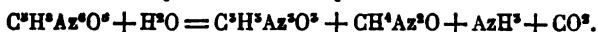
Par une action prolongée, on obtient de l'ammoniaque, de l'acide carbonique, de l'azote et de l'eau :



L'acide azotique fumant ou concentré et bouillant exerce la même décomposition. Le carbonyle-dibiuret, bouilli pendant quelque temps avec de l'acide chlorhydrique se décompose en acides carbonique et cyanurique et en ammoniaque. Cette décomposition est plus prompte lorsqu'on fait passer du gaz acide chlorhydrique dans une solution bouillante de carbonyle-dibiuret. Une lessive froide de potasse

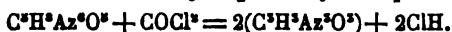
étendue dissout le carbonyle-dibiuret sans le décomposer; à chaud il se dégage de l'ammoniaque et il reste en solution du carbonate et du cyanurate de potassium.

Lorsqu'on fait bouillir le carbonyle-dibiuret avec de l'eau de baryte, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque, il se forme du carbonate et du cyanurate de baryum et de l'urée :

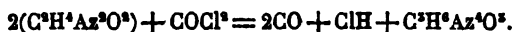


Il se produit une combinaison de carbonyle-dibiuret et d'oxyde de mercure, $C^2H^2Az^2O^2 + 3HgO$, lorsqu'on mélange des solutions étendues chaudes de carbonyle-dibiuret et d'azotate de mercure. C'est un précipité blanc volumineux, complètement insoluble dans l'eau froide ou chaude; les acides minéraux le dissolvent facilement, en s'emparant de l'oxyde de mercure; les produits de décomposition sont analogues à ceux du carbonyle-dibiuret.

Action du phosgène sur le carbonyle-dibiuret. — Chauffé à 140-150° en vase clos pendant deux jours avec du phosgène liquide, il se décompose en acides chlorhydrique et cyanurique :



Action du phosgène sur l'oxamide. — En faisant agir le phosgène sur l'oxamide dans des conditions analogues à celles qui sont décrites plus haut, on n'obtient de réaction qu'à 170-175°, et il se produit de l'acide chlorhydrique, de l'oxyde de carbone et de la carbonyle-diurée :



Action du phosgène sur la benzamide. — Il se forme les produits qui ont déjà été signalés. La carbonyle-dibenzamide constitue de fines aiguilles soyeuses enchevêtrées, très-peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool, principalement dans l'alcool bouillant. Si on la chauffe, elle fond et se sublime sans décomposition; elle brûle avec une flamme éclairante, et fuligineuse. Les acides minéraux concentrés la dissolvent à froid sans la décomposer; à chaud il y a formation d'ammoniaque et d'acide benzoïque. Une lessive de potasse étendue n'agit pas à froid; c'est seulement à l'ébullition prolongée, qu'il se forme de l'acide carbonique et de la benzamide.

Action du phosgène sur l'acétamide. — Chauffée à 50° pendant une heure avec du phosgène, l'acétamide se décompose selon les équations qui suivent :



La dernière de ces formules représente la carbonyle-diacétamide; elle constitue des aiguilles cristallines inaltérables à l'air, qui, vues au microscope, apparaissent sous la forme de prismes rhombiques. L'eau et l'alcool la dissolvent peu à froid, davantage à chaud.

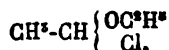
Lorsqu'on chauffe la carbonyle-diacétamide, elle fond et se sublime sans se décomposer. Lorsqu'on l'enflamme, elle brûle avec une flamme éclairante fuligineuse. Les alcalis et les acides concentrés la décomposent à chaud en produits analogues à ceux que fournit la carbonyle-dibenzamide dans les mêmes circonstances.

**Sur la formation du chloral, par MM. A. WURTZ
et G. VOGT (1).**

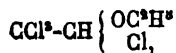
M. Wurtz a démontré que, dans des conditions convenables, le chlore et l'aldéhyde donnent du chlorure d'acétyle.

La facilité avec laquelle l'aldéhyde se polymérise complique la réaction, et l'on obtient des produits de condensation parmi lesquels MM. Kræmer et Pinner ont signalé le chloral crotonique. Dans le premier cas, ce n'est pas le groupe méthylique de l'aldéhyde $\text{CH}^3\text{—CHO}$ qui est attaqué, mais le groupe incomplet CHO.

Les auteurs ont pensé qu'en saturant ce dernier par la fixation d'autres éléments, il échapperait à la réaction. Cette condition est remplie dans le corps que MM. Wurtz et Frapolli ont obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sec sur un mélange d'aldéhyde et d'alcool absolu, et qui renferme



En effet, en soumettant ce corps à l'action du chlore, en présence d'un peu d'iode, on obtient le composé tétrachloré

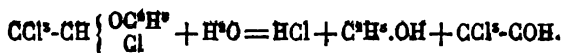


facile à transformer en chloral.

Le composé tétrachloré a été purifié en le faisant digérer avec PCl^5 . C'est un liquide incolore, bouillant à $183\text{--}188^\circ$; densité à $0^\circ = 1,426$. Il est identique avec l'éther tétrachloré décrit par Malaguti, et qui se forme aussi par l'action de PCl^5 sur l'alcoolate de chloral (L. Henry).

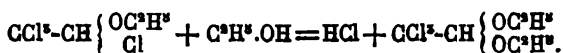
(1) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 777. — 18 mars 1872.

Chauffé avec de l'eau, en vase clos, à 100°, il fournit du chloral :



On a ainsi obtenu environ 10 gr. de chloral pur avec 20 gr. de produit tétrachloré.

A 100°, l'alcool transforme ce dernier en acétal trichloré :



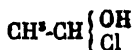
L'acide chlorhydrique réagissant sur un excès d'alcool, il se forme en outre du chlorure d'éthyle.

Distillé avec de l'acide sulfurique, l'éther tétrachloré a donné du chlorure d'éthyle et du chloral.

En résumé, le chloral s'est formé par la réaction de l'aldéhyde, de l'alcool, de l'acide chlorhydrique et du chlore.

Ce sont là précisément les produits en présence dans la préparation du chloral. M. Stas a en effet constaté la présence de l'aldéhyde parmi les produits de l'action du chlore sur l'alcool faible. Il ne peut s'en former beaucoup dans la préparation du chloral, où il se transforme en éther monochloré, et celui-ci en éther tétrachloré. Ce dernier enfin se transforme en chloral par l'action de l'eau, existant dans l'alcool et parmi les produits de la réaction, et en acétal trichloré par l'action de l'alcool; la présence de l'acétal trichloré a été constatée par M. Lieben parmi les produits de l'action du chlore sur l'alcool.

On arriverait plus simplement au même résultat si l'on pouvait provoquer la formation d'un corps



(alcool monochloré ou chlorhydrine éthylidénique). Celui-ci, soumis à l'action du chlore, serait attaqué de préférence dans son groupe méthyle. L'expérience est venue confirmer cette prévision.

On mélange, dans le rapport des poids moléculaires, de l'aldéhyde pure et de l'eau à 0°, puis on refroidit à -10°, et l'on ajoute au mélange, avec précaution, son poids d'acide chlorhydrique moyennement concentré et refroidi à -10°, et l'on y dirige immédiatement un courant de chlore. Après quelques heures, on chauffe légèrement en continuant le courant de chlore. Quand la température a atteint 100°, il distille un liquide épais, visqueux, entraîné par l'excès de chlore.

Ce liquide épais est un hydrate d'aldéhyde dichlorée, mélange d'hydrate de chloral; il distille presque entièrement au-dessous de 105° . Distillé avec de l'acide sulfurique, il donne un mélange, passant entre 85 et 98° , d'aldéhyde dichlorée et de chloral, qui n'ont pu être séparés par distillation fractionnée. Toutefois, ce qui passe au-dessous de 90° est plus riche en aldéhyde dichlorée, et donne avec l'eau un hydrate sirupeux.

Lorsqu'on traite par la potasse ce mélange d'aldéhyde dichlorée et de chloral, ce dernier se dédouble en acide formique et chloroforme, tandis que l'aldéhyde dichlorée éprouve un autre mode de décomposition: il se forme du chlorure de potassium et un acide complexe, soluble dans l'eau, précipitable par le sous-acétate de plomb, et qui n'a pas encore été étudié.

Si on laisse s'échauffer le mélange d'aldéhyde et d'acide chlorhydrique, ou si ce dernier est en trop grand excès, il y a coloration brune et transformation d'une partie de l'aldéhyde. Par l'action du chlore on obtient alors, outre le composé visqueux, des cristaux qui constituent l'hydrate crotonique décrit par MM. Kræmer et Pinner. Cet hydrate fond à 75° . Le mélange visqueux lui-même renferme du chloral crotonique, qu'on peut isoler en chauffant avec de l'acide sulfurique les portions distillant entre 150 et 180° .

Dans ces dernières expériences, il se forme toujours des produits insolubles, se déposant d'abord sous forme de liquides oléagineux et restant finalement dans la liqueur acide à l'état d'une masse visqueuse jaune.

L'action du chlore sur l'aldéhyde donnant de l'acide chlorhydrique, on peut se demander s'il ne suffirait pas de traiter par le chlore un mélange d'eau et d'aldéhyde. Lorsqu'on fait ce mélange, il y a élévation de température, par suite sans doute d'une combinaison. Ce mélange pourrait renfermer l'hydrate instable $\text{CH}^3\text{-CH}(\text{OH})^2$, isomérique avec le glycol, lequel se forme, comme on sait, par l'union directe de l'eau et de l'oxyde d'éthylène.

On a mélangé 50 gr. d'aldéhyde et 20 gr. d'eau à 0° ; la température s'est élevée à $19^{\circ},5$; l'addition subséquente de 80 gr. d'eau à 16° a fait monter le thermomètre à 32° . On a encore ajouté 50 gr. d'eau, on a refroidi à -10° et fait passer un courant de chlore qu'on a ensuite continué pendant deux jours au bain-marie.

On a obtenu dans le récipient 40 gr. de l'hydrate visqueux mentionné plus haut, et d'où l'on a retiré un mélange d'aldéhyde dichlorée et de chloral.

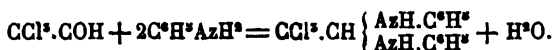
Le liquide acide lui-même renfermait une portion des produits chlorés formés, mais pas de produits résineux. Outre l'aldéhyde dichlorée et le chloral, il a fourni entre 110 et 150° un liquide acide qui s'est rempli de cristaux du jour au lendemain. Ce corps cristallisait dans l'eau bouillante en belles lames allongées, fusibles à 80°. Sa composition paraît répondre à la formule



Les conditions dans lesquelles le chloral s'est formé dans cette expérience sont à peu près celles dans lesquelles s'est placé M. Pinner (1). Seulement ce chimiste saturait par du marbre l'acide chlorhydrique produit par la réaction. Les expériences ci-dessus démontrent que la présence de cet acide n'est pas nuisible, et qu'elle paraît plutôt exercer une influence favorable. Du reste, l'expédient imaginé par M. Pinner, s'il empêche l'acide chlorhydrique de s'accumuler, ne l'exclut pas de la liqueur qui ne peut attaquer le marbre que si elle est acide. Or, d'après les expériences de M. Kekulé, il suffit d'une trace d'acide chlorhydrique pour provoquer la formation de paralaldéhyde.

Action de quelques dérivés amidés sur le chloral,
par M. O. WALLACH (2).

Action de l'aniline sur le chloral. — Il est bon d'ajouter de l'alcool au produit immédiat de la réaction (3); on obtient alors de beaux cristaux par le refroidissement. Le nouveau corps cristallise en mamelons asbestiformes ou, dans l'alcool éthéré, en beaux prismes jaunâtres. C'est de la trichloréthylidène-diphénylamine, formée d'après l'équation



Elle fond à 100-101° en commençant à se décomposer; la décomposition s'achève vers 150°. Elle est insoluble dans l'eau, qui la décompose à l'ébullition, ainsi que l'alcool, en produisant l'odeur pénétrante du cyanure de phényle. Ce n'est pas une base comme le croyait l'auteur: les acides la décomposent en produisant de l'aniline.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. xv, p. 217.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 251. — 1872, n° 6.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. xvi, p. 311.

L'acide chlorhydrique se décompose sa solution dans la benzine en produisant du chlorhydrate d'aniline et une huile dense et limpide qui n'a pas encore pu être étudiée. Les alcalis la décomposent lentement, sans production sensible de chloroforme. La potasse alcoolique produit l'odeur des isonitriles ; cette action est sans doute précédée d'un dédoublement en chloral et aniline.

Action de la toluidine. — Le produit de la réaction cristallise dans l'éther en beaux prismes transparents. Il fond à 114-115° et se décompose par la distillation. Cette décomposition commence déjà vers 100°. Son analyse, quoique ayant donné un peu trop de carbone, a conduit à la formule



qui est celle de la *trichloréthylidène-ditoluylamine*. Si l'on ajoute de l'alcool au produit immédiat de la réaction, on trouve dans les eaux mères alcooliques un produit qui cristallise en grandes tables transparentes, ayant pour composition :



et pouvant être envisagées comme de la *trichloréthylidène-oxéthyltoluylamine*. On l'obtiendra peut-être aussi par l'action de la toluidine sur le trichloracétal. C'est un composé insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther et cristallisant avec une extrême facilité en cristaux durs et volumineux. Il fond à 76-77° et éprouve facilement la surfusion. Il est plus stable que les composés précédents. L'eau bouillante l'altère. Les alcalis ne l'attaquent guère, mais les acides le dédoublent en produisant un sel de toluidine.

L'alcool bouillant paraît transformer la trichloréthylidène-ditoluylamine en ce dérivé oxéthylé, et l'on obtiendra sans doute ainsi les dérivés correspondant aux alcools homologues.

Chloralacétamide: $\text{CCl}^3\text{COH.CH}^3.\text{COAzH}^2$. — Elle se forme, avec dégagement de chaleur, par l'action de l'acétamide sur le chloral ou sur l'hydrate de chloral fondu. Elle cristallise facilement dans l'alcool étheré. Ses cristaux fondent à 156-157°. Elle se dédouble par la distillation. Les alcalis en séparent du chloroforme. Les acides étendus la décomposent également.

La *chloral-benzamide* est plus stable vis-à-vis des acides et fond à 150-151°.

Transformation du chloral en acide trichloracétique. — Le chloral

dissout l'acide nitreux; si l'on chauffe à 100° cette solution saturée, tout l'acide nitreux est réduit, et le produit de la réaction se solidifie quand on ouvre le tube. Il se dégage beaucoup de gaz et une vapeur très-irritante (chloropiorine?). Le produit principal est de l'acide trichloracétique.

Lorsqu'on ajoute du cyanure de potassium à une solution alcoolique de chloral et qu'on fait bouillir, il s'établit une vive réaction. L'addition d'eau au mélange en sépare deux produits. L'un cristallise en aiguilles, l'autre forme une huile dense bouillant de 150 à 170°.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur l'hydrate de chloral,
par M. J. WALK (1).

De l'hydrate de chloral, de provenance américaine, fut dissous dans 15 à 20 parties d'eau, additionné d'ammoniaque et traité par un excès de sulfure ammoniacal. La solution se colora en rouge brun et il se déposa un abondant précipité jaune. Celui-ci forme, après lavage et dessiccation, une poudre très-ténue, jaune pâle, s'électrisant par le frottement dans un mortier. Ce corps est insoluble dans les acides étendus, les alcalis et les sulfures alcalins, peu soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone et l'essence de térébenthine. L'alcool bouillant le décompose, car il en sépare du soufre. L'acide sulfurique concentré le dissout et l'abandonne de nouveau par l'addition d'eau. L'acide azotique concentré l'oxyde rapidement, en donnant un produit volatil, irritant vivement les yeux. Il donne par la distillation une huile jaune brunâtre d'une odeur désagréable, et il reste un charbon brillant et poreux.

Ce produit paraît être identique avec le sesquisulfure de carbone de M. O. Lew.

En opérant sur un autre hydrate de chloral chimiquement pur, l'auteur a obtenu une réaction toute différente.

La solution devint rouge, puis brune et épaisse, et laissa déposer après vingt-quatre heures une substance gélatineuse brune. Si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique à la solution, on obtient un précipité floconneux jaune brun mélangé de soufre. Le liquide acide filtré, doué d'une odeur agréable, laisse déposer par le repos un corps orange.

Le premier hydrate était évidemment impur ou avait subi une altération.

(1) *Chemical News*, t. xxv, p. 37.

Sur le chlorure de mercuréthyle, par M. FREUMERS (1).

Ce chlorure se dépose en abondance par l'addition d'une solution alcoolique de bichlorure de mercure au mercurédiéthyle :



On recueille la masse cristalline sur un filtre, on la lave à l'eau chaude et on la distille dans le vide.

Le chlorure de mercuréthyle forme des lamelles brillantes blanches, peu solubles dans l'eau, dans l'éther et dans l'alcool froid, très-solubles dans l'alcool bouillant. Il se sublime sans fondre vers 40°, en lamelles minces. Il est assez stable à l'air et possède une odeur particulière, qui n'est pas désagréable. Il est neutre.

Le chlorure stanneux et l'iodure de potassium sont sans action sur le chlorure de mercuréthyle; il en est de même des acides. L'albumine, que ce soit celle du sérum ou celle des œufs, n'est pas coagulée.

Cette dernière propriété a de l'importance, car l'absorption du chlorure de mercuréthyle en est rendue plus facile que celle du sublimé corrosif.

Le chlorure de mercuréthyle a été employé avec succès à Berlin contre la syphilis, en injections sous-cutanées (0^{gr},5 à 1^{gr},0 de chlorure pour 100 d'eau) ou en pilules (0^{gr},5-1^{gr},0 par 100 pilules).

Recherches sur les dérivés de la glycérine,
par M. L. HENRY (2).

Sur les combinaisons du glycide. — L'auteur envisage les éthers du glycide décrits par M. Reboul comme les éthers substitués de l'alcool allylique: ainsi le dichlorhydrate du glycide, ou épichlorhydrine de M. Berthelot, $(\text{C}^3\text{H}^5)\text{Cl}_2$, n'est autre que le chlorure d'allyle chloré $(\text{C}^3\text{H}^5\text{Cl})\text{Cl}$, etc. Cette interprétation est conforme à leur mode de production et à leurs réactions. Ce sont, comme toutes les combinaisons allyliques, des composés non saturés, s'unissant directement aux halogènes, au chlorure d'iode et à l'acide hypochloreux. Ces composés produisent des doubles décompositions dans lesquelles la moitié seulement de l'halogène est déplacée. C'est ainsi

(1) *Virchow's Archiv*, t. LIV, n° 1 et 2. — *Neues Jahrbuch für Pharmacie*, t. XXXVI, p. 39.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. V, p. 186. — 1872, n° 5.

que l'auteur a obtenu les *acétates* et les *sulfocyanates de chlorallyle et de bromallyle* :



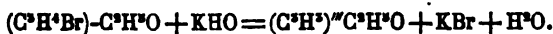
Le *sulfocyanate de chlorallyle* présente la plus grande analogie avec le sulfocyanate d'allyle : c'est un liquide incolore, d'une odeur pénétrante, bouillant vers 185° en se décomposant; sa densité à 12° est égale à 1,27. Il se combine à l'ammoniaque pour donner la thiosinnamine chlorée :



qui est cristallisable et fusible à 90-91°.

Le *sulfocyanate de bromallyle*, $(\text{C}^3\text{H}^4\text{Br})\text{CSAz}$, bout vers 200°, et la bromothiosinnamine fond à 110-111°.

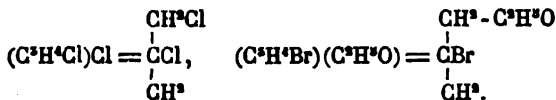
L'*éther bromallyléthylrique*, $(\text{C}^3\text{H}^4\text{Br})(\text{C}^3\text{H}^5)\text{O}$, a été obtenu par l'action des alcalis caustiques solides sur l'*éthoxybichlorhydrine*, $(\text{C}^3\text{H}^3)\text{Br}^2-(\text{C}^3\text{H}^3\text{O})$, combinaison de l'éther éthylallylique avec le brome. La réaction commence vers 150-160°, et le rendement est presque théorique. Cet éther bromé constitue un liquide incolore, d'une odeur agréable, de 1,26 de densité à 12°, bouillant à 130-135°. La potasse alcoolique le transforme en *éther propargylique* :



L'auteur regarde cette réaction comme la plus avantageuse pour la préparation de ce dernier composé. (Voir l'article suivant.)

L'*éthoxybichlorhydrine*, $(\text{C}^3\text{H}^3)\text{Cl}^2-\text{C}^3\text{H}^3\text{O}$, donne de même l'*éther chlorallyléthylrique*, $(\text{C}^3\text{H}^4\text{Cl})(\text{C}^3\text{H}^3)\text{O}$, bouillant à 120°.

L'auteur représente la structure de ces composés par les formules :



M. Oppenheim a fait voir que le propylène chloré, $\text{CH}^3-\text{CCl}-\text{CH}^3$, se transforme en acétone, $\text{CH}^3-\text{CO}-\text{CH}^3$, par l'action de l'acide sulfurique concentré; si le dichlorhydrate de glycide possède la même structure que le propylène chloré, il doit, dans les mêmes circonstances, donner la *monochloracétone* : c'est ce qui a lieu en effet.

45^{es} de ce dichlorhydrate furent agités avec 250^{es} d'acide sulfurique jusqu'à dissolution complète; le mélange, qui dégage beaucoup d'acide chlorhydrique et qui se colore en brun, fut distillé

avec de l'eau. On obtient ainsi la monochloracétone à l'état d'un liquide huileux, de 1,17 de densité et bouillant à 118-120°. Cette réaction est très-importante au point de vue de la constitution des éthers du glycide.

Pour terminer, l'auteur pense que le dibromhydrate de glycide, produit par l'action de la potasse sur la tribromhydrine, est identique avec le corps que M. Tollens a obtenu par l'action du sodium sur la même tribromhydrine (tribromure d'allyle). Le point d'ébullition, 151-152°, indiqué pour ce corps, est trop élevé environ de 10°.

Préparation de l'éther propargylique,
par M. L. HENRY (1).

On chauffe au bain de sable 100° d'éther allyléthylique bromé, avec son poids de potasse en solution alcoolique aussi concentrée que possible. Après huit heures d'ébullition au réfrigérant ascendant, la réaction est terminée. L'éther propargylique formé se sépare à l'état d'une huile légère par l'addition d'eau au mélange, son rendement avec la quantité indiquée est de 45% de produit distillé et séparé par l'eau. Les produits de la distillation qui ne séparent plus rien par l'eau donnent encore un peu de la combinaison :



lorsqu'on y ajoute de l'azotate d'argent.

L'éther propargylique retient énergiquement de l'eau et de l'alcool, qui influent notablement sur son point d'ébullition. Celui qui est privé d'eau par du sodium bout à 81-85° (densité de vapeur = 2,88 au lieu de 2,90); cette donnée n'est encore qu'approximative. La densité à 7° est égale à 0,83. Le sodium l'attaque à la longue et donne une masse blanche probablement : $(C^3H^3Na)C^3H^3O$.

L'auteur espère pouvoir fixer CO^2 sur ce composé, et cite comme réaction analogue la production d'acide phénylpropiolique, $C^6H^5-C^2-CO-HO$, par le dérivé sodique de l'acéténylbenzine, $C^6H^5-C^2Na$.

L'auteur termine en insistant sur l'importance de l'étude de l'éther propargylique pour la connaissance des composés non saturés, notamment des composés tétratômiques.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 274. — 1872, n° 6.

Sur la constitution du chloral crotonique,
par M. A. PINNER (1).

Le chloral crotonique se dédouble sous l'influence de la potasse en acide formique, acide chlorhydrique et dichlorallylène :

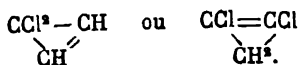


Ce dichlorallylène, bouillant à 78°, s'unit à deux atomes de brome, en donnant un propylène chlorobromé; mais on ne réussit pas à y ajouter deux nouveaux atomes de brome, celui-ci agissant ensuite par substitution. Le dichlorodibromopropylène, $\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^2\text{Br}^2$, fournit par l'action de la potasse alcoolique un liquide bouillant à 143°, ayant l'odeur du chloroforme et qui est du *dichloromonobromallylène*, $\text{C}^2\text{HCl}^2\text{Br}$, et qui paraît s'altérer à l'air. Ce dérivé s'unit à Br^2 en donnant un corps bien cristallisé, dont les vapeurs irritent vivement les yeux; c'est un *dichlorotribromopropylène*, $\text{C}^2\text{HCl}^2\text{Br}^3$, qui régénère le dichlorobromallylène, bouillant à 143° par l'action de la potasse alcoolique.

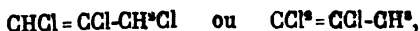
Le dichlorobromallylène, chauffé à 160° avec du brome, fournit avec production de HBr , du *dichlorotétrabromopropylène*, $\text{C}^2\text{Cl}^2\text{Br}^4$; mais, malgré l'excès de brome, on n'a jamais pu obtenir de produit d'addition de ce propylène substitué.

L'auteur a obtenu une fois, en décomposant le chloral crotonique par la soude, outre le dichlorallylène, un liquide bouillant à 138-140° et paraissant être du trichloropropylène impur, $\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^3$. Ce composé fournit du dichlorallylène par l'action de la potasse alcoolique. Ce trichloropropylène peut s'unir directement à Br^2 , ce qui le distingue des dérivés propyléniques ci-dessus.

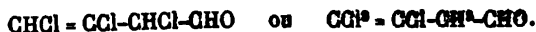
Le fait que le dichlorallylène ne s'unit qu'à deux atomes de brome, conduit à penser qu'il constitue une chaîne fermée :



Le trichloropropylène d'où il dérive par l'action de la potasse alcoolique serait alors :



et le chloral crotonique lui-même :



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 205. — 1872, n° 5.

Sur une combinaison de la glycérine avec le sodium,
par M. E. A. LETTS (1).

La glycérine étant un alcool triatomique doit pouvoir donner trois combinaisons sodiques, résultant de la substitution du sodium à l'hydrogène de trois hydroxyles. Lorsqu'on chauffe la glycérine avec du sodium, il se produit un dégagement d'hydrogène et la glycérine se charbonne en produisant des vapeurs d'acroléine. La réaction est beaucoup plus modérée si le sodium est combiné à du mercure. Il se forme une masse gommeuse qui se solidifie par le refroidissement. L'alcool transforme le produit en une poudre cristalline blanche.

On obtient le même corps en chauffant la glycérine avec de l'éthylate de sodium sec; l'alcool est régénéré.

Le meilleur procédé consiste à dissoudre du sodium dans l'alcool et à y ajouter de la glycérine. Après quelque temps, il se sépare des cristaux étoilés et les parois du vase se recouvrent d'une croûte blanche. Celle-ci fut lavée à l'alcool, exprimée et séchée rapidement, puis analysée; on y trouva 14,3 %, de sodium, ce qui correspond exactement à la formule :



qui représente une combinaison d'alcool et de glycérine monosodique. Ce corps fut séché à 100° dans un courant d'hydrogène pour chasser l'alcool, dans le cas où celui-ci ne jouerait que le rôle d'eau de cristallisation; il perdit ainsi 28,4 %, de son poids, ce qui représente une molécule d'alcool; puis le résidu fut analysé, et l'analyse conduisit à la formule de la glycérine monosodique.

La glycérine monosodique est une poudre blanche, avide d'humidité, se décomposant par l'eau en soude et glycérine. Elle se décompose, sans fondre, à 245°, en donnant de l'acroléine.

Dissoute dans l'alcool, elle absorbe le chlorure de cyanogène, avec dégagement de chaleur, en donnant du chlorure de sodium. L'alcool étant chassé au bain-marie, il reste une masse sirupeuse, à saveur sucrée, insoluble dans l'éther, se décomposant par la distillation, avec dégagement d'ammoniaque, et faisant effervescence avec les acides.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 159. — 1871, n° 4.

Sur la dichlorhydrine, par M. AL. WATT (1).

En saturant d'acide chlorhydrique sec un mélange de 1 kil. de glycérine (de 1,25 de densité) et de 1 kil. d'acide acétique, chauffant après vingt-quatre heures à 100°, saturant de nouveau d'acide chlorhydrique, puis rechauffant à 100° pendant quarante-huit heures, neutralisant par le carbonate de soude, lavant à l'eau et desséchant sur du chlorure de calcium, l'auteur n'a pu obtenir, en fractionnant de 2 en 2°, qu'une seule dichlorhydrine, celle bouillant à 173-175°. La densité à 16° était égale à 1,369.

D'après M. Markownikow, la dichlorhydrine fournit de la dichloracétone par l'oxydation, ce qui tend à démontrer la formule $\text{CH}^2\text{Cl}-\text{CH.OH}-\text{CH}^2\text{Cl}$, celle donnée par MM. Huebner et Muller $\text{CH}^2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CH}^2\text{OH}$, ne pouvant pas conduire à ce produit d'oxydation, mais à l'acide bichloropropionique ou à l'acide monochloracétique.

La formation de ce dernier ne prouve rien, car la première formule peut également y conduire.

L'auteur a répété l'expérience et a obtenu principalement de l'acide monochloracétique; cependant la formation de la chloracétone était évidente.

**Sur les acides trichlorolactique et trichlorangélique,
par MM. C. BISCHOFF et A. PINNER (2).**

Les auteurs ont mentionné dans une précédente note (3) la formation du cyanhydrate de chloral par l'action de l'acide cyanhydrique sur le chloral. Ce corps fond à 60-61°; la quantité produite est presque théorique. Cette combinaison est analogue à celle qu'ont obtenue MM. Simpson et Gautier par l'action de l'acide cyanhydrique sur l'aldéhyde, et qui leur a fourni de l'acide lactique par l'action de l'acide chlorhydrique. Le cyanhydrate de chloral fournit de même de l'acide trichlorolactique.

Acide trichlorolactique. — Le cyanhydrate de chloral fut mis en digestion à une douce chaleur avec de l'acide chlorhydrique concentré, jusqu'à ce que le mélange ne donnât plus les réactions du cyanogène; on évapora ensuite, on chassa l'acide chlorhydrique et on

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 267. — 1872, n° 6.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 208. — 1872, n° 6.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. xvii, p. 314.

sépara l'acide trichlorolactique du sel ammoniac par l'éther. L'acide trichlorolactique reste après l'évaporation de l'éther à l'état d'un sirop qui se prend dans le vide en une masse cristalline formée de prismes presque incolores. Cet acide fond entre 105 et 110°; il renferme



Pour obtenir les trichlorolactates, il faut empêcher toute élévation de température, l'acide trichlorolactique se dédoublant sans cela en choral et acide formique. Le *sel d'ammonium* cristallise dans le vide en lamelles rhombiques. Le *sel potassique* cristallise très-difficilement; le *sel de sodium* s'obtient en tables ou en prismes clinorhombiques. Le *sel de zinc* est une masse moitié amorphe, moitié cristalline.

Le *trichlorolactate éthylique*, $\text{CCl}^3\text{-CH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{COOC}^2\text{H}_5 \end{array}$, préparé par l'action de l'acide chlorhydrique sec sur une solution d'acide dans l'alcool absolu, s'obtient en tables régulières ou à l'état d'une poudre cristalline. Il fond à 66-67°. Il est à peu près insoluble dans l'eau; son odeur est légèrement aromatique.

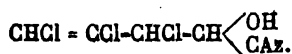
Les éthers méthylique et amylique forment des liquides bouillant à une température très-élevée et paraissant être décomposés par l'eau.

CYANHYDRATE DE CHLORAL CROTONIQUE. — L'hydrate de chloral crotonique digéré avec de l'acide cyanhydrique aqueux concentré donne un cyanhydrate qui se dépose à l'état d'une huile dense; l'addition d'alcool facilite la réaction.

On évapore le mélange au bain-marie, et le cyanhydrate reste à l'état de pureté et cristallise par le refroidissement. Il fond à 101-102°; il est un peu soluble dans l'eau bouillante, facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Son rendement est théorique. Il cristallise dans l'acide chlorhydrique moyennement concentré et chaud, en lamelles blanches, d'un aspect gras.

La constitution de ce corps peut s'exprimer par la formule



L'acide chlorhydrique très-concentré le transforme par une ébullition prolongée, en un acide que les auteurs nomment *acide tri-chlorangélactique*: $\text{CHCl-CCl-CHCl-CH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{array}$. Cet acide se sé-

pare par le refroidissement en tables rhombiques presque insolubles dans l'eau froide. Déposé de sa solution aqueuse bouillante, il est en cristaux clinorhombiques très nets ressemblant au gypse en fer de lance. Il est facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 140°. Le sel d'argent cristallise facilement, mais il est assez altérable.

L'aldéhyde crotonique donnera probablement de même l'acide angélaétique.

Sur l'acide dextronique, par M. J. HABERMANN (1).

Cet acide se forme par l'action du brome sur la dextrine, puis par celle de l'oxyde d'argent sur le produit formé; c'est la réaction qui a fourni à MM. Hlasiwetz et Barth l'acide lactonique à l'aide du sucre de lait.

Le sel de chaux de cet acide s'obtient en amas sphériques formés d'aiguilles microscopiques renfermant $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, ce qui le distingue de son isomère le gluconate de calcium, $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Ca}^{10}\text{O}^7 + \text{H}_2\text{O}$, qui forme des croûtes grimpantes ne se déposant que très-lentement. Le premier se dissout dans 34 parties d'eau à 0°, le second dans 25 parties.

L'acide libre, obtenu par la décomposition du sel de plomb, forme un sirop acide, incolore et incristallisable. Le sel barytique, renfermant $2\text{H}_2\text{O}$, ressemble au gluconate qui renferme $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Son éther forme une combinaison avec le chlorure de calcium.

L'acide dextronique fournit des sels bibasiques, comme l'acide gluconique. Le pouvoir rotatoire du premier diffère de +5° de celui de l'acide gluconique.

Sur l'eulyte et la dyslyte, par M. BASSETT (2).

Ces deux corps se forment, d'après Baup, par l'action de l'acide nitrique concentré sur l'acide citraconique, obtenu par distillation sèche de l'acide citrique. Le produit brut est mélangé d'une petite quantité d'une huile jaune. On peut séparer, quoique difficilement, l'eulyte de la dyslyte par l'alcool, dans lequel cette dernière est moins soluble.

L'analyse de cristaux d'eulyte, qui fondaient à 99°, 5°, a conduit à

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 167. — 1872, n° 5.

(2) *Chemical News*, t. xxiv, p. 631.

la formule $C^6H^3Az^4O^7$. Traitée par l'étain et l'acide chlorhydrique, elle donne beaucoup de sel ammoniac et un peu d'un produit gonflonneux soluble dans la potasse. La dislyte a pour formule $C^6H^4Az^4O^6$; elle cristallise en fines aiguilles fusibles à 189° .

L'huile jaune, obtenue en même temps, purifiée par distillation dans la vapeur d'eau, possède l'odeur des composés azotés volatils et détone par la chaleur.

Dérivés de l'acide uramidobenzoïque, par M. P. GRIESS (1).

L'auteur a obtenu (2) par l'action de l'acide nitrique sur l'acide uramidobenzoïque un acide $C^6H^5(AzO^3)^2Az^2O^3$. Il a reconnu depuis que cet acide constitue un mélange de trois isomères, donnant par l'action prolongée de l'eau bouillante trois acides nitramidobenzoïques isomériques.

ACTION DE AzH^3 SUR LES ACIDES DINITRURAMIDOBENZOÏQUES. — Ces acides, traités par l'ammoniaque en solution alcoolique, donnent trois nouveaux acides isomériques, les acides mononitruramidobenzoïque. On sépare ceux-ci les uns des autres en se fondant sur la différence de solubilité de leurs sels de baryte. L'action de l'ammoniaque est complète après une heure d'ébullition; par l'addition de chlorure de baryum à la solution bouillante on obtient, après refroidissement, des aiguilles jaunes : c'est le sel barytique de l'acide nitruramidobenzoïque β . Par la concentration des eaux mères, il se dépose un sel blanc, en aiguilles microscopiques; c'est le sel α . Quant au sel γ , on le retire des dernières eaux mères en évaporant celles-ci presque à sec, lavant le résidu à l'eau froide (qui dissout les chlorures d'ammonium et de baryum, et un autre sel de baryte sur lequel l'auteur reviendra) et le faisant cristalliser dans l'eau bouillante; on obtient ainsi des lamelles jaunes, réunies en mamelons.

Ces sels de baryum, décomposés à chaud par l'acide chlorhydrique, fournissent les acides libres α , β et γ , $C^6H^7(AzO^3)Az^2O^3$.

L'acide nitruramidobenzoïque cristallise en lamelles ou en aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool bouillant, peu solubles dans l'éther. Ses sels sont peu solubles.

L'acide β cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles d'un

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 192. — 1872, n° 5.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. xiii, p. 248.

jaune clair, insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool bouillant.

L'acide γ est en lamelles jaunes, très-peu solubles dans tous les dissolvants. Ses sels sont plus solubles que ceux des acides précédents. Comme eux, ils sont monobasiques. L'eau bouillante dissout à la longue l'acide γ et ses sels en le dédoublant d'après l'équation :



L'acide $C^6H^4Az^2O^3$ formé est identique avec l'acide nitramidobenzoïque soluble obtenu par l'action de l'eau bouillante sur l'acide dinitramidobenzoïque.

ACTION DE L'ÉTAIN ET DE HCl SUR LES ACIDES NITRURAMIDOBENZOÏQUES. — L'acide α fournit de l'acide α *amiduramidobenzoïque*, $C^6H^7(AzH^3)Az^2O^3$, cristallisable en lamelles grisâtres, peu solubles dans l'eau bouillante et encore moins dans l'alcool et dans l'éther. Son sel d'argent $C^6H^4Az^2O^3Ag$ est insoluble. Le *chlorhydrate* $C^6H^4Az^2O^3HCl$ se distingue par son insolubilité; il fournit par l'action des nitrates une combinaison azoïque soluble et cristallisable en aiguilles.

L'acide β *amiduramidobenzoïque*, obtenu de même avec l'acide nitré β , cristallise en lamelles déliées blanches, peu solubles dans l'eau bouillante. Son sel d'argent forme un précipité cristallin. Il ne s'unit pas aux acides.

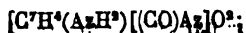
Cet acide se distingue par son instabilité : l'acide chlorhydrique bouillant et la baryte le dédoublent suivant l'équation :



Le corps $C^6H^4Az^2O^3$ est un acide à peu près insoluble dans tous les liquides, qui s'obtient en cristaux grenus et qui donne un sel ammoniacal très-peu soluble, cristallisé en longues aiguilles. La solution ammoniacale, traitée par le chlorure de baryum, donne une bouillie cristalline de fines aiguilles blanches :



L'auteur envisage cet acide comme renfermant :



il le nomme en conséquence *acide β -amidocarboxamidobenzoïque*.

L'acide γ nituramidobenzoïque ne se comporte pas comme ses deux isomères, car sa décomposition va plus loin et il fournit immédiatement, par l'action de l'étain, un *acide γ amidocarboxamido-*

benzoïque, $C^6H^4Az^2O^2$, cristallisable en aiguilles microscopiques blanches, presque insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

ACIDES DINITRURAMIDOBENZOÏQUES : $C^6H^2(AzO^2)^2Az^2O^2$. — Les trois modifications isomériques de cet acide, qu'il n'est pas possible de séparer les unes des autres en partant du produit de l'acide nitrique sur l'acide uramidobenzoïque, s'obtiennent isolément lorsqu'on traite par l'acide nitrique les acides nitruramidobenzoïques décrits ci-dessus. Ils se séparent à l'état cristallin par l'addition d'eau au produit de la réaction.

L'acide α est en aiguilles jaunâtres peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Son sel barytique s'obtient à l'état d'un précipité jaune insoluble.

L'acide β paraît être moins soluble dans l'alcool et dans l'éther. Son sel barytique est insoluble, jaune verdâtre et amorphe.

L'acide γ cristallise en lamelles blanches ou en aiguilles; son sel barytique est un peu plus soluble que les précédents et s'obtient en fines aiguilles jaunes.

Ces trois acides se décomposent par l'ébullition de leur solution aqueuse, avec dégagement de gaz, et en donnant des acides nitramidobenzoïques isomériques :



L'acide α *nitramidobenzoïque* cristallise en aiguilles jaunes ou en prismes, peu solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool bouillant. Son sel barytique, soluble dans l'eau froide, cristallise en aiguilles rougeâtres, $(C^6H^4Az^2O^4)^2Ba + 3H^2O$, perdant leur eau à 130° . L'acide β a déjà été décrit; son sel barytique est en lamelles solubles, jaune rouge, renfermant $2H^2O$. L'acide γ cristallise en prismes et se distingue par sa solubilité dans l'alcool froid et dans l'éther. Son sel barytique renferme $7H^2O$.

ACTION DE L'ÉTAIN ET DE HCl SUR LES ACIDES NITRAMIDOBENZOÏQUES. — Ces acides se transforment en *acides diamidobenzoïques*, $C^6H^4(AzH^2)^2O^2$, dont les modifications β et γ ont déjà été décrites. La modification α est peu soluble dans l'eau bouillante, d'où elle cristallise en petits prismes gris, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther. Elle se distingue par le peu de solubilité de son *sulfate* :



cristallisable en aiguilles blanches.

Sulfate β diamidobenzoïque $[C^6H^4(AzH^2)^2O^2]^2.SO^2H^2$. Lamelles arrondies blanches, peu solubles dans l'eau bouillante.

Sulfate γ diamidobenzoïque : $[C^7H^4(AzH^2)^2O]^2SO^2H^2 + 1\frac{1}{2}H^2O$.
Prismes ou tables hexagonales blanches presque aussi insolubles que le sulfate α . Il donne, avec le chlorure ferrique, un précipité brun renfermant un nouvel acide.

ACTION DE L'ACIDE NITREUX SUR LES ACIDES DIAMIDOBENZOÏQUES. — Lorsqu'on dissout l'acide α diamidobenzoïque dans une quantité insuffisante d'acide chlorhydrique étendu et chaud, et qu'on ajoute de l'azotite de sodium à la solution, elle se prend en une bouillie cristalline jaune. Ce nouveau composé cristallise par le refroidissement de sa solution bouillante en longues aiguilles ou en lamelles étroites, déflagrant par la chaleur et se décomposant par une ébullition prolongée. Il ne se combine pas aux alcalis, mais bien aux acides. Le chlorhydrate est en lamelles hexagonales solubles. D'après l'analyse du chloraurate, l'auteur croit pouvoir assigner à ce corps la formule $C^{14}H^{12}Az^2O^4(?)$. Ce corps basique ne se forme pas si l'acide azoteux agit en présence d'un excès d'acide chlorhydrique; dans ce cas, il se dégage de l'azote et il se sépare un acide brun, amorphe.

Les autres acides diamidobenzoïques se comportent différemment. Ils fournissent, par l'action de l'acide azoteux, des précipités cristallins blancs qui sont des acides azoïques décrits antérieurement, $C^7H^4Az^2O^2$.

DÉCOMPOSITION DES ACIDES DIAMIDOBENZOÏQUES PAR LA CHALEUR. — Nous avons déjà rendu compte de cette partie du mémoire de l'auteur (1).

Outre les trois acides diamidobenzoïques dont il vient d'être question, il en existe un quatrième : c'est celui qu'on obtient par la réduction de l'acide dinitrobenzoïque ordinaire. Celui-ci ne fournit pas de base volatile par la distillation, mais il se décompose complètement. L'action de l'acide azoteux est également différente; on obtient dans ce cas un acide brun amorphe.

Recherches sur le groupe camphorique, par M. J. KACHLER (2).

Acide camphorique : $C^{10}H^{16}O^2$. — L'auteur a préparé cet acide par la méthode indiquée par Malin (3); il recommande d'employer du

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. xvii, p. 315.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 165. — 1872, n° 5.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. x, p. 149.

pétrole bouillant au moins à 130°. La plupart des campholates sont cristallisables.

L'acide azotique transforme l'acide campholique en acide camphorique, puis en acide camphoronique. Le brome, en présence de l'eau, n'agit pas par substitution, mais comme oxydant, en donnant successivement de l'acide camphorique, de l'anhydride camphorique bromé et de l'anhydride oxycamphorique. Le perchlorure donne avec l'acide campholique un liquide décomposable par l'eau, $C^{10}H^{17}OCl$.

La distillation sèche du campholate de chaux a fourni à Delalande un liquide $C^{10}H^{16}O$, le *campholone*. La densité de vapeur de ce liquide s'accorde plutôt avec la formule du campholène $C^{10}H^{16}$, et il est probable que le campholone de Delalande est du campholène mélangé d'un peu d'un produit oxygéné.

L'*acide camphique*, $C^{10}H^{16}O^2$, que M. Berthelot a obtenu par l'action de la potasse sur le camphre, et décrit comme une masse sirupeuse acide, soluble dans les alcalis et ne donnant pas de sels cristallisables, ne serait, d'après l'auteur, que de l'acide campholique, distillable avec la vapeur d'eau, et mélangé d'une résine acide (1). M. Wheeler a décrit un oxycamphre $C^{10}H^{16}O^2$, qui n'est doué d'aucune propriété acide.

Sur un nouvel acide des lichens, par M. W. KNEF (2).

L'auteur a découvert un nouvel acide des lichens, contenu dans la variété *Parmelia saxatilis*, *Lobaria adusta* Hoffmann. Il désigne cet acide sous le nom d'*acide lobarique*. Pour l'extraire, on épuise la plante par l'éther. L'extrait renferme l'acide lobarique, la matière colorante verte du lichen, une résine odorante et des corps amorphes bruns. Après évaporation de l'éther, on reprend l'extrait par de l'alcool absolu bouillant et l'on additionne la solution d'un peu de benzine. Par l'évaporation lente, l'acide se dépose en agglomérations mamelonnées très-caractéristiques; il est tout à fait incolore après plusieurs cristallisations. Sa composition, $C^{17}H^{16}O^5$, indique 2 atomes d'oxygène de moins que n'en contient l'acide évernique $C^{17}H^{14}O^7$.

L'acide sec s'électrise fortement lorsqu'on le pulvérise. Il est sans saveur. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouil-

(1) Voir à ce sujet les observations de M. Berthelot, p. 390.

(2) *Chemisches Centralblatt* [3], t. III, p. 173. — 1873, n° 11.

lant et dans l'éther bouillant, peu soluble à froid dans ces liquides. Il ne se dissout ni dans l'eau de baryte ni dans l'eau de chaux; mais si l'on ajoute de l'eau à sa solution alcoolique additionnée de baryte, il n'est pas précipité. Il se dissout dans l'ammoniaque, et cette solution se colore en rose à l'air; par l'évaporation, il reste alors un résidu brun violet, qui est la couleur même du lichen; cette couleur résulte donc de l'oxydation de l'acide lobarique. La solution potassique se colore d'abord en jaune, puis seulement en rose.

L'acide lobarique n'est pas coloré par le chlorure de chaux.

Chauffé, il fond, puis émet d'épaisses vapeurs sans produire de sublimé.

Sur un nouvel acide dérivé de l'aloès,
par M. WESELSKY (1).

M. Hlasiwetz a montré que l'aloès fournit, par l'action de la potasse en fusion, de l'orcine et de l'acide paroxybenzoïque. L'auteur a trouvé dans les eaux mères de ce dernier un autre acide, cristallisable en aiguilles cassantes, ressemblant à l'acide gallique, soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther. Il fournit par la distillation sèche un anhydride cristallisable. Sa composition, contrôlée par l'analyse des sels bien cristallisés de calcium, de baryum et de cuivre, conduit à la formule $C^9H^{10}O^3$.

Chauffé, il répand une odeur analogue à celle de la coumarine.

Sa solution n'est pas colorée par le chlorure ferrique; sa solution alcaline se colore en rouge cerise à l'air. Les hypochlorites le colorent en rouge pourpre. L'acétate neutre ne le précipite pas; le sous-acétate donne un précipité qui rougit à l'air. Il réduit le tartrate cupropotassique.

La potasse fondante le transforme en orcine :



L'acide éverninique, qui produit de même de l'orcine, renferme O en plus.

Le nouvel acide, que l'auteur nomme *acide alorcinique*, est isomérique avec la monacétylorcine, ainsi qu'avec les acides phénylpropionique, hydroparacoumarique et mélilotique.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 168. — 1871, n° 5.

**Substance cristallisée de l'aloïne des Barbades,
par M. A. TILDEN (1).**

L'aloïne de M. Smith donne par l'action du chlore un produit de substitution cristallisé, $C^{17}H^{14}Cl^1O^7, 3H^2O$, ne se décomposant pas à 120° , mais perdant $3H^2O$. Ce produit est un peu plus soluble dans l'eau bouillante que le produit bromé correspondant, et s'en dépose par le refroidissement en longues aiguilles soyeuses jaunes. L'acide nitrique et le nitrate d'argent le transforment en acide oxalique et acide picrique, sans donner d'acide chrysamique, comme le fait l'aloïne elle-même.

**Sur un nouvel alcaloïde des quinquinas, la quinamine,
par M. O. HESSE (2).**

On exporte depuis quelque temps des Indes anglaises une nouvelle espèce de quinquina, le *Chinchona succirubra*. D'après l'auteur, cette écorce contient principalement de la quinidine, un peu de quinine et un nouvel alcaloïde, qu'il nomme la *quinamine*. Cet alcaloïde cristallise en longues aiguilles déliées, asbestiformes, solubles dans l'éther, l'alcool, l'éther de pétrole, insolubles dans l'eau, ainsi que dans la potasse et dans l'ammoniaque, qui la précipitent de ses sels à l'état cristallisé. Sa solution alcoolique est alcaline. Ses sels sont très-solubles dans l'eau. Le *chlorhydrate* est amorphe; le *sulfate neutre* cristallise difficilement en lamelles hexagonales ou en prismes courts. Le *chloroplatinate* est amorphe et ne se forme que dans des solutions concentrées, car il est soluble dans l'eau. Le *chloraure* est instable et laisse déposer de l'or métallique en même temps que la solution se colore en pourpre.

La quinamine n'est pas fluorescente; elle ne donne pas avec le chlore et l'ammoniaque la réaction de la quinine. L'acide sulfurique la dissout et la solution brunit par la chaleur.

La quinamine fond à 172° et se concrète en une masse cristalline. Elle n'est presque pas amère, mais ses sels le sont davantage. L'auteur n'indique pas encore la composition de cette base, ni son mode d'extraction.

¹ *Chemical News*, t. xiv, p. 66.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 265. — 1872, n° 6.

Séparation de la quinidine et de la quinoïdine artificielle,
par M. de VRIES (1).

On dissout à une douce chaleur 100^{gr} de quinoïdine dans une solution de 50^{gr} d'acide tartrique dans 200^{gr} d'eau, en agitant vivement avec une baguette de verre. Si la quinoïdine renferme de la quinidine, le mélange se prend après quelques jours en une bouillie cristalline, qu'on exprime et qu'on dissout dans quatorze fois son poids d'eau bouillante. Le tartrate de quinidine se dépose par le refroidissement de la solution filtrée bouillante.

CHIMIE APPLIQUÉE.

Recherches sur l'image photographique invisible,
par M. H. VOGEL (2).

Les images produites sur des plaques préparées à l'iodure d'argent sont invisibles, et n'apparaissent que par l'action des vapeurs de mercure ou d'une solution de sulfate de fer et de nitrate d'argent. Dans les deux cas, le métal se fixe sur les places qui ont été frappées par la lumière, l'iodure d'argent ayant acquis à la lumière la propriété d'attirer et de retenir des particules métalliques. On appelle ce phénomène le développement de l'image.

L'iodure d'argent, précipité par un excès d'iodure de potassium, est ou insensible ou très-peu sensible à la lumière, et celui qui a été précipité par un excès de sel d'argent est, au contraire, très-sensible à la lumière; mais l'iodure d'argent insensible devient immédiatement impressionnable, si on le mouille avec une solution d'argent. Le tannin, les acides pyrogallique et gallique, et le prussiate jaune agissent de même. En 1865, l'auteur a reconnu que ces substances ont toutes une action commune, à savoir : de se combiner très-énergiquement avec l'iode libre. Il a fait voir en outre que tous les autres corps qui fixent de l'iode et qui par eux-mêmes n'exercent pas d'action sur l'iodure d'argent, déterminent également le changement de l'iodure d'argent à la lumière. Il est

(1) *Neues Jahrbuch für Pharmacie*, t. XXXVI, p. 337.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 825. — 1871, n° 15.

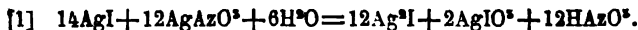
donc probable que l'iodure d'argent agit d'une manière analogue au chromate de potasse, et n'est sensible à la lumière qu'en présence d'un corps qui se combine avec une des parties constituantes mises en liberté par l'exposition à la lumière.

Pendant celle-ci, il y a réduction de l'iodure d'argent en sous-iodure, et l'iode se combine aux corps qui sont en présence. Des recherches récentes, tout en confirmant ces faits, ont révélé une différence dans la manière de comporter de l'iodure d'argent à la lumière, suivant qu'il se trouve sous une couche d'un sel d'argent ou de l'un des corps mentionnés plus haut.

L'iodure d'argent, exposé à la lumière sous une couche d'azotate d'argent, perd entièrement sa sensibilité, si on le traite par une solution d'iodure de potassium, et il devient impossible de développer une image. L'iodure d'argent, imprégné de prussiate jaune et exposé à la lumière, reste au contraire sensible, si on le traite par l'iodure de potassium.

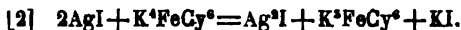
La cause de ce phénomène est due à la réaction particulière de l'iode sur la solution d'azotate d'argent : 2AgI se décomposent en Ag^2I et I . Ce dernier forme avec le sel d'argent de l'iodure et de l'iodate d'argent, et de l'acide azotique est mis en liberté.

Si cette réaction a lieu à la lumière, AgI formé en présence d'un excès de AgAzO^3 est réduit, et il se produit du sous-iodure :

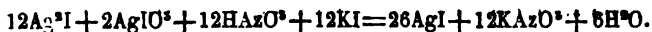


Les places où la lumière a agi, c'est-à-dire l'image invisible, renferme, par conséquent, du sous-iodure et de l'iodate d'argent, et de l'acide azotique libre.

En présence du prussiate jaune, la réaction est tout autre : ce sel enlève de l'iode à l'iodure d'argent, il se forme du prussiate rouge et de l'iodure de potassium :



On sait combien facilement les iodates, au contact des iodures et d'un acide libre, fournissent de l'iode. Cette réaction a lieu, en effet, lorsque de l'iodure de potassium agit sur l'image d'iodure d'argent (équation [1]) imprégnée de solution d'argent : l'iode, devenu libre, transforme le sous-iodure d'argent en iodure, et l'image s'efface. Le second membre de l'équation [1] fait voir cela immédiatement, si l'on y ajoute 12KI :



Cette réaction ne peut avoir lieu lorsque l'iodure d'argent, imprégné de prussiate jaune, est réduit, l'iodure de potassium et le prussiate rouge ne se décomposant pas réciproquement.

M. Lea, ayant remarqué que l'impression lumineuse produite sous une couche de solution d'argent s'efface de nouveau si on la maintient pendant longtemps dans l'obscurité, a pensé que la modification opérée sur l'iodure d'argent à la lumière n'était qu'un changement physique. L'auteur croit qu'on peut tout aussi bien donner une explication chimique de ce phénomène. En effet, la réaction exprimée par l'équation [1] peut s'effectuer en sens inverse.

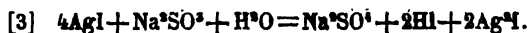
Toutes ces réactions sont notablement modifiées lorsque la solution d'argent imprégnant l'iodure d'argent n'est pas pure. Tel est fréquemment le cas dans la pratique. Le collodion, qui sert de véhicule à l'iodure d'argent, renferme des traces de produits accessoires de la fabrication de la pyroxyline : par exemple, de la dextrine, de la glucose, de la nitroglucose, etc. Ces matières s'accumulent dans le bain d'argent, dans lequel on plonge les plaques collodionnées, en les rendant finalement très-peu sensibles à la lumière.

Des plaques recouvertes d'iodure d'argent imprégné de solutions d'argent, en présence de substances organiques, ne sont pas insensibilisées par de l'iodure de potassium, tandis que, ainsi qu'il a été dit plus haut, l'iodure d'argent imprégné de solution d'argent est rendu insensible par l'iodure de potassium.

De très-faibles quantités déjà de matières organiques suffisent pour déterminer cette action anormale d'un bain d'argent. Dans un essai avec une solution d'argent ainsi altérée, dont le volume était 1200 cc. renfermant 10 % de sel d'argent, il a suffi de 6 milligr. de permanganate de potasse pour détruire les influences perturbatrices et ramener la solution d'argent à son état normal.

On ne saurait expliquer comment il se fait que le prussiate jaune rende insensible l'iodure d'argent imprégné de sel d'argent, tout en activant à la lumière la décomposition de l'iodure d'argent.

La décomposition de l'iodure d'argent, qui a lieu pendant l'exposition à la lumière en présence d'autres corps pouvant se combiner avec l'iode, est analogue à celle qui est énoncée dans l'équation [2]. Le plus souvent, il se forme un produit d'oxydation et un corps appartenant au même type que l'acide iodhydrique; c'est ainsi qu'avec le sulfite de soude on a :



Si on compare l'équation [1] avec [2] et [3], on voit que 14 équiv. d'iodeure d'argent imprégné de solution d'argent fournissent 12 équiv. de sous-iodure d'argent, mais que le prussiate jaune et d'autres agents ne donnent naissance qu'à 7 équiv. du même corps. Cela explique pourquoi l'image produite à la faveur du sel d'argent est beaucoup plus intense que celles que font naître d'autres sensibilisateurs, et pourquoi aussi dans la pratique photographique on préfère la solution d'argent à toute autre.

Sur la coralline, par M. H. FRESENIUS (1).

Dans son grand travail sur le goudron de houille, Runge a décrit un produit de transformation du phénol, qu'il a nommé *acide rosolique*. M. Ang. Smith, en 1857, a observé la formation de ce corps par l'action de la chaux sur le phénol brut, sous l'influence de la chaleur. Il l'a décrit comme une résine $C^{12}H^{12}O^8$, donnant avec les alcalis des sels solubles dans l'eau avec une belle coloration rouge. M. H. Mueller est arrivé pour ce corps à la formule $C^{22}H^{22}O^4$, et M. Dusart à la formule $C^6H^4O^2$. M. Jourdin l'a obtenu par l'action simultanée de l'oxyde de mercure et de la soude sur le phénol, à 150°, et a conclu à la même formule que M. Ang. Smith. MM. Schützenberger et Sengenwald l'ont obtenu par l'action de la chaleur sur les produits de substitution du phénol.

MM. Kolbe et Schmitt sont arrivés par un procédé tout différent à un composé doué des mêmes caractères et renfermant C^6H^4O . Ils ont fait agir à 150° de l'acide oxalique sur un mélange de phénol et d'acide sulfurique (2). L'auteur réserve spécialement pour ce produit le nom de *coralline*.

MM. Wanklyn et Caro ont obtenu un composé doué des mêmes propriétés que la coralline par la décomposition de la diazorosaniline (préparée par l'action de l'azotite de potasse sur un sel acide de rosaniline). Ils lui ont assigné la formule $C^{16}H^{16}O^3$. Enfin, MM. Dale et Schorlemmer (3) ont retiré du produit commercial désigné sous le nom d'*aurine* le même composé cristallisé, pour lequel l'analyse les a conduits à adopter la formule $C^{20}H^{14}O^2$.

L'auteur a soumis l'étude de ces corps à une révision, pour déterminer s'ils sont identiques ou non entre eux.

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 184, n° 4 et 5.

(2) *Répertoire de chimie appliquée*, t. III, p. 455.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. XVII, p. 94.

Préparation de matières colorantes rouges par le phénol, l'anisol et le phénéthol. — L'auteur a préparé avec le phénol pur et cristallisé le corps de Kolbe et Schmitt, en opérant dans les mêmes conditions. Le rendement de la matière colorante est de 16 à 17 p. 100. On sait qu'il existe deux acides phénolsulfureux : l'acide *méla*, qui se forme à froid, et l'acide *para*, qui se forme à chaud : quel que soit celui de ces acides sur lequel réagit l'acide oxalique, le résultat est le même.

Les gaz qui se dégagent dans l'opération sont entièrement formés d'acide carbonique qui, par conséquent, ne prend pas part à la réaction; ce doit donc être l'oxyde de carbone naissant qui est l'agent actif. Les expériences suivantes le démontrent :

1° Lorsqu'on ajoute de l'acide formique à un mélange d'acide sulfurique et de phénol chauffé à 150°, le mélange se colore aussitôt en rouge dès le premier moment, et, la réaction terminée, le mélange laisse déposer, lorsqu'on la verse dans l'eau, une matière colorante identique avec le corps de Kolbe et Schmitt.

2° On a fait digérer de l'acide paraphénolsulfureux avec de l'acide lactique. A 110° le mélange se colore en rouge, mais le produit qui se forme est un peu différent du précédent.

3° De l'acide phénolsulfureux fut mis en digestion à 150-160° avec du cyanure jaune; il s'établit une vive réaction, et en versant le mélange dans l'eau il se précipita de la coralline.

L'anisol et le phénéthol, ($C^6H^5OCH^3$) et ($C^6H^5OC^2H^5$), préparés par l'action de l'iodure d'éthyle ou de méthyle sur le phénate de potassium (l'opération a lieu facilement à l'ébullition en présence d'alcool à 50 centièmes), fournissent de même des matières colorantes rouges ayant les propriétés et la composition de celle qui fournit le phénol.

Pour purifier la coralline, on verse dans l'eau le produit de la réaction de l'acide oxalique; il se sépare une résine brillante verte, tandis que l'eau se colore en jaune rougeâtre. On fait bouillir avec de l'eau, en renouvelant celle-ci, jusqu'à ce que l'odeur du phénol ait disparu. Par le refroidissement, une partie de la coralline se dépose en beaux flocons d'un rouge orange. On la recueille, on la lave jusqu'à neutralité, on la broie avec de la magnésie, on fait de nouveau bouillir avec de l'eau et l'on ajoute du sel ammoniac en poudre à la liqueur filtrée. Il se dégage un peu d'ammoniaque et il se dépose un précipité rouge carmin, renfermant un peu de magnésie. On le lave à plusieurs reprises avec une solution faible de sel

ammoniac (la coralline ainsi purifiée n'est pas colorée par le cyanure rouge, tandis que la coralline brute devient plus foncée).

La coralline purée de MM. Kolbe et Schmitt cristallise dans l'alcool en longues aiguilles feutrées écarlatées, et dans l'acide acétique en beaux prismes rouges par transparence et verts par réflexion (système rhombique, avec les faces p, b et q. Rapport des axes $a:b:c = 0,541:1:0,354$. Inclinaison $p:p = 123^{\circ}3'$; $q:q = 141^{\circ}5'$).

Elle fond à 156° , dans des tubes capillaires. On n'a analysé que le produit cristallisé dans l'alcool; l'analyse a conduit à la formule $C^{60}H^{113}O^{11}$, qui représente la formule doublée de Dale et Schorlemmer, plus $5H^2O$. Le corps de MM. Dale et Schorlemmer ne fond pas, d'après leurs expériences, à 200° , et ce corps est probablement différent de la coralline.

La coralline est soluble dans l'eau bouillante, avec une couleur jaune qui devient pourpre par l'addition d'un alcali. Les alcalis la dissolvent facilement. Elle est aisément soluble dans l'alcool, surtout à chaud, peu soluble dans le chloroforme et dans la benzine bouillante, insoluble dans le sulfure de carbone. Le phénol la dissout avec une coloration rouge. Quant aux autres propriétés, elles sont conformes à celles qu'ont indiquées MM. Kolbe et Schmitt.

Matière colorante rouge par la méthode de M. Caro. — On ajoute de l'azotite de potassium à une solution de chlorhydrate acide de rosaniline, puis, la réaction terminée, on fait bouillir en étendant d'eau; la matière colorante se précipite. L'auteur a cherché vainement à isoler le dérivé azotique intermédiaire. On obtient bien un composé cristallin par l'addition de bichromate de potassium, mais il est impossible de le recueillir, car il détone aussitôt.

Si l'on a employé de la rosaniline très-pure; la matière colorante se sépare à l'état cristallisé. Elle fond, dans un tube capillaire, à 158° , et son analyse a conduit à la formule empirique $C^{66}H^{22}O^{10}$, qui est différente de celle à laquelle conduit l'analyse de la coralline. Les propriétés très-semblables de ces deux corps les ont fait considérer comme identiques. Il existe cependant une réaction distinctive: c'est que le corps dérivé de la rosaniline n'est pas décoloré par le bisulfite de soude: ce qui a lieu pour la coralline. L'auteur désigne la matière rouge de M. Caro sous le nom de *pseudocoralline*.

Voici, en résumé, les conclusions de l'auteur:

1^o La coralline de MM. Kolbe et Schmitt est différente du produit (pseudocoralline) dérivé de la rosaniline par MM. Caro et Wanklyn, et qui renferme $C^{66}H^{22}O^{10}$.

2° La méthode de MM. Kolbe et Schmitt produit également des matières rouges avec l'anisol et le phénéthol.

3° L'agent qui transforme l'acide phénolsulfureux en coralline (1) est l'oxyde de carbone.

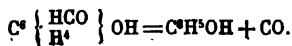
Moyen de distinguer le cidre du vin (2).

L'ammoniaque, ajoutée en excès à du cidre, produit, après quelques heures, sur les parois du vase un dépôt de cristaux bien distincts; tandis qu'avec le vin on obtient un précipité cristallin non adhérent. Les cristaux fournis par le cidre sont des tables à faces parallèles; ceux du vin sont groupés en étoiles. Les premiers, redissous dans l'acide acétique étendu, donnent, avec l'oxalate d'ammoniaque, un précipité abondant d'oxalate de chaux; les seconds ne donnent ainsi qu'un faible précipité, et la liqueur filtrée est abondamment précipitée par l'ammoniaque. Cette différence tient à ce que le cidre renferme du phosphate de chaux et le vin du phosphate de magnésie. On peut utiliser cette réaction pour rechercher le cidre dans le vin.

Recherche des alcalis libres dans les savons et autres sels alcalins, par M. W. STEIN (3).

M. Stas a recommandé, pour cette recherche, l'emploi du calomel, qui, en présence d'alcali libre, donne de l'oxydure noir de mercure. L'auteur préfère employer une solution de bichlorure de mercure, dont il verse une goutte sur une tranche de savon fraîchement coupée. Ce procédé n'est pourtant pas d'une grande sensibilité, et ne vaut pas l'emploi du nitrate mercurieux recommandé par Naschold, et qui, dans une solution renfermant seulement 1 part. de potasse pour 3332 part., occasionne encore un précipité d'oxyde mercurieux.

(1) M. Kolbe fait remarquer que les analyses de l'auteur s'accordant assez bien avec la formule



Nous rappellerons que M. A. Baeyer, supposant que c'est l'anhydride carbonique qui agit sur le phénol, a émis l'opinion que l'aurine (ou acide rosolique) résulte de l'oxydation de la leucaurine qui serait le produit immédiat de la réaction. (Voy. *Bulletin de la Société chimique*, t. xvi, p. 378.) (Rév.)

(2) *Neues Jahrbuch für Pharmacie*, t. xxxvii, p. 314. — *Chemisches Centralblatt*, 1872, p. 153.

(3) *Chemisches Centralblatt*, 1872, p. 157.

Recherche du ligneux dans le papier (1).

On utilise la réaction colorée des sels d'aniline sur le bois de sapin pour rechercher le ligneux dans le papier. La partie ligneuse se colore en jaune de soufre. Les sels de naphtylamine produisent une réaction analogue, mais beaucoup plus intense. Ils colorent le ligneux en un orange très-vif. Les sels de la base que Bolley a retirée du mononitro-anthracène produisent une coloration rouge de sang. Mais cette base ne se trouvant pas encore dans le commerce, on peut avoir recours à l'aniline.

**Sur une matière colorante bleue dérivée du phénol,
par M. Arm. MUELLER (2).**

On mélange le phénol avec 8 à 10 part. de stannate de soude, et l'on y ajoute immédiatement de l'acide sulfurique concentré ou de l'acide chlorhydrique. La réaction est assez énergique. Par l'emploi de l'acide sulfurique, on obtient une substance jaune, soluble dans le tartrate de soude et dans les alcalis. Par l'addition d'une plus grande quantité d'acide, le mélange devient rouge-brun, et tout le phénol se dissout. En versant ce mélange dans beaucoup d'eau, il se dissout une matière rougeâtre et il se dépose des flocons bruns solubles dans l'alcool avec la même couleur.

Ces flocons cèdent aux alcalis une matière colorante bleue, qui n'en est précipitée ni par l'eau ni par l'alcool. On n'a pu, jusqu'à présent, l'isoler que sur tissu.

La solution aqueuse rouge, traitée par les alcalis, devient verte par suite de la formation de cette matière bleue et d'une autre matière jaune. Si l'on y plonge un tissu de coton huilé, celui-ci se colore rapidement en orange. Le tissu teint passe au vert, comme le liquide, par l'action des alcalis; si on le lave ensuite à l'eau, il reste teint en un bleu céleste, presque inaltérable par le chlore et les hypochlorites, et solide à la lumière.

Revue des brevets anglais.

2314. — *Production de combustibles artificiels*. A. H. BATEMAN, 2 septembre 1871.

L'inventeur emploie, pour agglomérer les détritux ou poussières

(1) *Musterzeitung*, 1872, n° 3.

(2) *Chemisches Centralblatt*, 1872, p. 200.

de charbon, de houille ou de coke, du sang ou de l'albumine, soit seuls, soit mélangés avec de la chaux ou d'autres bases terreuses.

2317. — *Fabrication de fonte miroitante.* C. J. L. LEFFLER, 2 septembre 1871.

Ce procédé consiste à ajouter à un mélange de minerai de fer, d'oxyde de manganèse et de charbon de bois, une certaine quantité de fer fondu en gueuse ou d'acier en morceaux.

2329. — *Fabrication de chlore.* J. HARGREAVES et T. ROBINSON, 4 septembre 1871.

On fait remarquer dans cette patente que, dans la décomposition du chlorure de sodium, par un courant d'acide sulfureux, d'air et de vapeurs d'eau, ou par les vapeurs d'acide sulfurique, il se forme relativement très-peu de chlore. Pour obvier à cet inconvénient, les inventeurs disposent une série de vases ou de chambres contenant du chlorure de sodium, et offrent ainsi aux gaz mis en réaction une très-grande surface. Les gaz qui ont pu échapper lors du premier contact sont forcés de prendre part à la réaction.

2374. — *Emploi des résidus de la fabrication de la soude et de la potasse.* J. MACTEAR, 8 septembre 1871.

Les marcs de soude, ou les liqueurs jaunes provenant de leurs lessivages, sont mélangés avec de la chaux hydratée finement pulvérisée, puis soumis à un courant d'acide sulfureux. L'hyposulfite de chaux ainsi produit est traité par une nouvelle quantité de marcs de soude, de manière à former un composé ne donnant, par l'acide chlorhydrique, que des traces d'hydrogène sulfuré. Cette décomposition se fait dans des cuves en bois munies d'agitateurs mus par une force mécanique. Le soufre résultant est lavé, séché et enfin fondu. On peut encore, dans certains cas, se passer de chaux et faire réagir directement l'acide sulfureux sur les liqueurs provenant du lessivage des marcs de soude.

2384. — *Utilisation des résidus de la fabrication des alcalis.* T. ROWAN, 9 septembre 1871.

Les charrées de soude sont traitées par l'acide chlorhydrique ou par la vapeur d'eau, de manière à en dégager la totalité du soufre à l'état d'hydrogène sulfuré; l'hydrogène sulfuré produit est ensuite dirigé à travers des solutions de sels de cuivre, d'arsenic ou d'autres métaux.

Les sulfures produits peuvent être grillés pour produire de

l'acide sulfureux, ou traités par le chlorure de sodium dans le but d'obtenir directement du sulfate de soude, ou bien décomposés par la vapeur d'eau.

2393. — *Corrosion du fer*. A. V. NEWTON, 11 septembre 1871.

L'inventeur propose de joindre au fer un métal, ou une combinaison ou alliage métallique, qui devra être électro-positif par rapport au fer.

2403. — *Fabrication de fer et d'acier*. W. R. LAKE, 12 septembre 1871.

Le procédé décrit consiste à faire réagir sur le peroxyde de fer magnétique un mélange de chlorure de sodium et d'hydrocarbures (pétrol); lorsqu'on désire obtenir une fonte aciérée, il suffit d'ajouter, pendant la fusion, une plus grande quantité d'hydrocarbures. Le chlorure de sodium et le charbon de bois fournissent également du fer ou de l'acier.

2413. — *Séparation de l'argent du plomb*. M. HENRY, 13 septembre 1871.

La séparation de l'argent du plomb se fait au moyen du zinc. Le procédé est basé sur la multiplicité des surfaces sur lesquelles on doit agir par oxydation. On a recours à trois cristallisations de l'alliage ternaire (plomb, argent, zinc); après chaque liquation, on fait passer dans la masse un violent courant d'air surchauffé. Les produits passent, et sont recueillis dans des chambres condensatrices.

L'écume de zinc peut être enrichie, ou refondue, ou chlorurée.

2421. — *Peinture pour conserver la carène des vaisseaux*. G. E. WOOD, 14 septembre 1871.

Cette peinture ou vernis est composée de gomme-résine provenant de l'arbre connu sous le nom d'*euphorbe* dans le sud de l'Afrique; elle est soluble dans la térébenthine, la benzine, le chloroforme, etc.

2422. — *Raffinage du fer*. J. BOWER, 14 septembre 1871.

L'invention consiste à ajouter, lors du puddlage, du nitrate de plomb ou de fer, ou un mélange des deux corps. On produit ainsi du fer malléable sans qu'il soit nécessaire de passer par le procédé ordinaire.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

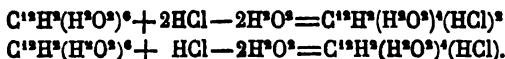
EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 3 MAI 1872.

Présidence de M. Schützenberger.

M. G. BOUCHARDAT expose le résultat de ses recherches sur les composés que forme la dulcite avec les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique. A froid on obtient des combinaisons très-instables, renfermant les éléments de la dulcite et des hydracides, sans élimination d'eau.

Quand on chauffe la dulcite avec ces mêmes acides en solution saturée à 0°, on obtient des éthers de la dulcite ou de la dulcitane, formés avec élimination d'eau :



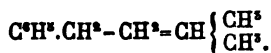
Les éthers de la dulcite, ainsi que leurs dérivés, se transforment facilement en éthers de la dulcitane, en perdant un équivalent d'acide. Réciproquement, les éthers de la dulcitane peuvent fixer un équivalent d'hydracide pour régénérer les éthers de la dulcite. Ces relations sont comparables à celles qui existent entre la dichlorhydrine de la glycérine et l'épichlorhydrine.

M. G. BOUCHARDAT annonce en outre qu'il a obtenu, par l'action d'une solution alcoolique d'ammoniaque sur les éthers précédents, une base oxygénée, la *dulcitamine*, comparable à la glycéramine et aux bases oxéthyléniques.

M. FRÉDEL communique deux notes de M. POPOFF, professeur à Varsovie.

La première, de MM. Popoff et Zincke, est relative à l'oxydation de l'*amylbenzine* : $\text{C}^{\text{H}}\text{H}^{\text{H}}.\text{C}^{\text{H}}\text{H}^{\text{H}}$. Cet hydrocarbure fournit, par l'action

de l'acide chromique, de l'acide benzoïque et de l'acide isobutyrique, ce qui lui assigne la formule de structure



La seconde note de M. Popoff traite de l'oxydation de l'*acétone méthylphénylacétique* : $\text{C}^{\text{H}}\text{H}^{\text{e}}.\text{CH}^{\text{a}}-\text{CO}-\text{CH}^{\text{b}}$. Cette acétone est un liquide incolore, bouillant à 215°. Elle fournit de l'acide benzoïque et de l'acide acétique par l'oxydation.

M. THIERCELIN entretient la Société de la composition des borates de chaux du Pérou et de la marche qu'il a suivie pour y doser l'acide borique par la méthode acidimétrique. Ces borates renferment de 16 à 25 pour 100 d'acide.

Après la communication de M. Thiercelin, M. BOUIS fait connaître les résultats qu'il a obtenus en analysant un grand nombre d'échantillons de borates du Pérou ou du Chili; dans certains d'entre eux, il a rencontré de l'ammoniaque.

M. BOUIS appelle ensuite l'attention de la Société sur la présence de l'arsenic dans l'acide chlorhydrique du commerce, et il signale comme moyen de purification la distillation sur de l'étain.

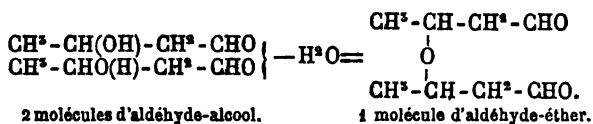
M. TOMMASI décrit une combinaison de bioxyde de chrome et de bichromate de potasse, $(\text{CrO}^{\text{a}})^{\text{a}}(\text{CrO}^{\text{b}})^{\text{b}}\text{K}^{\text{c}}\text{O}+\text{H}^{\text{d}}\text{O}$, obtenue par l'action du bioxyde d'azote sur une solution bouillante de bichromate dans l'acide nitrique fumant. C'est une poudre amorphe et insoluble, d'un brun violacé.

M. WURTZ appelle l'attention sur un nouveau produit de condensation de l'aldéhyde, se formant en même temps que le corps visqueux précédemment décrit, par l'action de HCl sur l'aldéhyde. Les proportions les plus convenables pour préparer ce corps sont 1 p. d'aldéhyde pure, 1 p. d'eau et 2 p. HCl à 21° B. On fait le mélange à une très-basse température, et on l'abandonne à lui-même pendant huit jours environ, jusqu'à ce que la liqueur ait pris une teinte brune et un aspect opalin dû à un commencement de formation de produits insolubles. On neutralise alors par le carbonate de soude et on épuise par l'éther la solution neutre peu colorée. La solution étherée abandonne par la distillation au bain-marie un liquide épais dont la proportion varie du quart au tiers du poids de l'aldéhyde employée. Ce liquide renferme l'alcool-aldéhyde visqueux déjà décrit et, indépendamment de quelques produits résineux dont on le sépare par distillation dans le vide,

un corps solide cristallisable qui s'en sépare spontanément au bout de quelques jours. Il arrive quelquefois que les cristaux remplissent la masse tout entière. On les sépare de leurs eaux mères en les filtrant à la trompe et en les comprimant ensuite entre des doubles de papier. Le liquide écoulé et celui qui imprègne le papier fournissent l'alcool-aldéhyde $C^4H^5O^2$ par un traitement à l'éther.

Quant au corps solide, il reste sous la forme d'une masse blanche et sèche. On le purifie en le distillant dans le vide. Il passe vers 135° , sous la pression de 2^m . L'opération ayant été interrompue, le résidu s'est solidifié complètement, et ce qui a passé a présenté à un haut degré le phénomène de la surfusion et ne s'est pas solidifié complètement. Mais les deux produits ont la même composition, indiquée par la formule $C^4H^{14}O^4$.

Ce nouveau corps est donc l'anhydride de l'alcool-aldéhyde $C^4H^5O^2$ et se forme sans doute en vertu de l'équation



Si cette hypothèse (qu'on pourrait remplacer par une autre) est exacte, le corps solide renferme deux groupes aldéhydiques CHO et un atome d'oxygène qui lie deux groupes C^4H^5O . Le corps $\begin{array}{l} C^4H^5O \\ C^4H^5O \end{array} \left\{ O \right.$ est donc à la fois aldéhyde et éther. Il réduit énergiquement le nitrate d'argent. Il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, assez soluble dans l'eau bouillante, qui le dépose en cristaux par le refroidissement. Ceux-ci fondent à 154° , et le produit reste longtemps fondu.

M. SALET communique quelques observations sur la vapeur d'iode. Cette vapeur devient incandescente à une température élevée, à la manière d'un corps solide. Elle présente alors un spectre continu. L'expérience se fait dans un tube en verre de Bohême, dans lequel on place un petit fragment d'iode. On chauffe fortement le tube à une certaine distance de l'iode; quand il est rouge sur une assez grande étendue, on le laisse refroidir jusqu'à ce qu'il ne soit presque plus visible dans l'obscurité, puis on volatilise rapidement l'iode. La vapeur d'iode arrivant dans la partie chauffée du tube s'illumine en rouge d'une façon très-intense.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur un aldéhyde-alcool, par M. A. WURTZ.

Je me propose de faire connaître dans cette Note un corps qui me paraît appartenir à un type nouveau en chimie organique, du moins parmi les corps dont la constitution est parfaitement connue. C'est un dérivé de l'aldéhyde, qui joue à la fois le rôle d'aldéhyde et le rôle d'alcool.

Le nouveau corps est un polymère de l'aldéhyde ordinaire C^2H^4O , et sa composition est représentée par la formule $C^4H^8O^2$. Voici dans quelles circonstances il prend naissance.

Lorsqu'on abandonne à lui-même un mélange d'aldéhyde pure, d'eau et d'acide chlorhydrique, la liqueur, d'abord incolore, prend au bout de quelques jours une teinte fauve d'autant plus foncée que la proportion d'acide chlorhydrique est plus considérable. Il convient de prendre pour 1 partie d'aldéhyde, 1 partie d'eau et 2 parties d'acide chlorhydrique à 21° Baumé.

On mélange d'abord l'aldéhyde à l'eau refroidie à 0°; on place ce mélange dans un mélange réfrigérant, et l'on y ajoute peu à peu l'acide chlorhydrique refroidi lui-même à -10°. Quand la température est maintenue très-basse, le liquide ne se colore pas et se prend quelquefois en une masse de cristaux de paraldéhyde. Il se liquéfie de nouveau au-dessus de 0° et se colore peu à peu lorsqu'il est abandonné à lui-même. Dès qu'il a pris une teinte fauve et que l'odeur de l'aldéhyde et de la paraldéhyde se font plus faiblement sentir, on neutralise ce liquide en y projetant des cristaux de carbonate de soude, et on l'agite ensuite à plusieurs reprises par l'éther. La solution étherée, distillée au bain-marie, abandonne un liquide transparent jaune ou jaune brunâtre qui devient sirupeux par le refroidissement. Lorsqu'on distille ce liquide dans le vide, il abandonne d'abord de l'éther, puis de l'eau; puis il passe entre 90° et 105°, sous une pression de 2 centimètres de mercure, un liquide parfaitement incolore, qui demeure fluide aussi longtemps qu'il est chaud, mais qui, après le refroidissement, prend la consistance et la parfaite transparence du sirop de sucre le plus épais. Ce corps est l'aldéhyde-alcool qui fait l'objet de cette Note et que je nommerai par abréviation *aldol*.

Ce corps est tellement visqueux à 0°, qu'on peut retourner le tube qui le renferme sans qu'il s'écoule. Lorsqu'on le chauffe doucement,

il devient fluide comme de l'eau, et ce n'est que quelques heures après le refroidissement qu'il reprend entièrement sa consistance visqueuse. Sa densité à 0° est = 1,1208; à 16° elle est = 1,1094; à 49°,6 elle est = 1,0819.

Il est fortement réfringent. Son indice de réfraction pour le rayon jaune est $n^j=1,458$; pour le rayon rouge il est $n^r=1,455$. Sa saveur est forte, à la fois aromatique et amère. Il se mêle en toutes proportions à l'eau et à l'alcool. Il se dissout aussi dans l'éther. Lorsqu'il est pur, il donne avec l'eau une solution limpide.

Il supporte sans altération sensible une température de 100°; sous une pression de 2 centimètres, il passe à la distillation vers 90°. Mais lorsqu'on le chauffe au delà de 100° à la pression ordinaire, il se décompose, à partir de 135°, en aldéhyde crotonique et en eau. A 150° il ne reste dans le vase qu'une petite quantité d'un liquide visqueux à peine coloré. Lorsqu'on le chauffe brusquement, la décomposition commencée continue d'elle-même pendant quelques instants sans le secours de la chaleur, avec de petits petilllements. L'aldéhyde crotonique ainsi obtenue présente l'odeur caractéristique, le point d'ébullition de 103° et la composition du produit obtenu par M. Kekulé par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'aldéhyde à chaud. Il est probable que dans cette réaction la formation de l'aldéhyde crotonique est précédée de celle du corps visqueux, qui se déshydrate à la température de l'ébullition de l'acide chlorhydrique :



Aldol. Aldéhyde
crotonique.

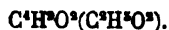
L'aldol réduit énergiquement le nitrate d'argent ammoniacal, en formant de beaux miroirs. Il réduit de même la liqueur cupropotassique, avec formation d'un précipité jaune rougeâtre qui est de l'oxyde cuivreux enveloppé d'une matière résineuse. On élimine facilement celle-ci par des lavages à l'alcool et à l'éther.

Lorsqu'on le chauffe avec de l'acide acétique cristallisable, il se dédouble en aldéhyde crotonique et en eau.

Chauffé pendant plusieurs jours au bain-marie avec trois fois son poids d'acide acétique anhydre, il s'y combine. Le produit traité par l'eau froide laisse précipiter un corps oléagineux dont le poids a été, dans une expérience, sensiblement double de celui de l'alcool employé. Distillé immédiatement dans le vide, ce produit a abandonné d'abord une certaine quantité d'acide acétique anhydre, puis

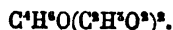
s'est séparé en deux acétates, l'un bouillant de 100° à 110° sous la pression de 2 centimètres, l'autre bouillant de 150° à 160°. A 160° il n'est resté qu'une très-petite quantité d'un produit épais.

L'acétate qui passe dans le vide de 100 à 110° est un liquide incolore, neutre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, et dont la composition répond à la formule



Chauffé avec l'eau à 100°, il se dédouble en acide acétique et en aldéhyde crotonique. Chauffé avec l'eau de baryte à 100°, il donne de l'acétate de baryte, en même temps que des flocons jaunes de nature résineuse se séparent du liquide. C'est probablement de la résine d'aldéhyde qui se forme dans cette circonstance par l'action de l'excès d'alcali.

L'acétate, qui passe dans le vide de 150 à 160°, a donné à l'analyse des nombres qui répondent sensiblement à la formule



Celle-ci représente le diacétate d'aldéhyde crotonique; ce composé peut prendre naissance par fixation des éléments de l'acide acétique anhydre sur l'aldéhyde crotonique produit par la déshydratation de l'aldol. Il peut aussi dériver d'un triacétate d'aldol, lequel, par l'action d'une température élevée, se dédoublerait en acide acétique et diacétate d'aldéhyde crotonique :



Triacétate d'aldol.

Diacét. d'aldéh. croton.

On a cru remarquer, en effet, que les produits les moins volatils, résultant de l'action de l'acide acétique anhydre sur l'aldol, subissent à chaque distillation une décomposition partielle, en perdant de l'acide acétique.

Quoi qu'il en soit, l'acétate dont il s'agit est un liquide épais, tachant le papier comme une huile fixe, mais d'une manière passagère, insoluble dans l'eau et cédant de l'acide acétique à ce liquide lorsqu'on le chauffe avec lui. Saponifié par la baryte, il se dédouble en donnant le corps résineux jaune dont il a été question plus haut, et sensiblement deux molécules d'acide acétique pour une molécule d'acétate huileux.

L'acide nitrique attaque l'aldol avec une énergie extrême. Lorsqu'on a modéré la réaction par l'addition d'une certaine quantité d'eau, on peut constater au nombre des produits volatils entraînés

par les gaz qui se dégagent, une petite quantité d'aldéhyde ordinaire. L'addition d'une trop grande quantité d'eau en présence d'une proportion insuffisante d'acide nitrique détermine la formation d'une certaine quantité d'aldéhyde crotonique; en même temps on voit la liqueur brunir. L'oxydation de l'aldol par l'acide nitrique donne naissance à plusieurs acides. Indépendamment de l'acide oxalique, dont la production a été mise hors de doute, on a obtenu d'autres acides qui seront décrits dans un travail ultérieur.

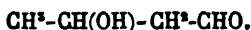
Soumise à l'action de l'amalgame de sodium, la solution d'aldol jaunit facilement et laisse déposer bientôt des produits résineux. En employant des liqueurs étendues que l'on refroidit à l'aide d'un mélange de glace et de sel, et en ayant soin de neutraliser de temps en temps la liqueur avec l'acide chlorhydrique, on arrive à éviter, dans une certaine mesure, la formation des produits résineux. La liqueur aqueuse renferme alors en dissolution des produits que l'éther lui enlève et qui restent après l'évaporation de l'éther sous la forme d'un liquide épais. Celui-ci peut être distillé presque entièrement, mais son point d'ébullition est compris entre des limites étendues. Il s'élève peu à peu de 190 au delà de 300°.

Au contact de l'acide iodhydrique concentré, l'aldol s'échauffe et laisse déposer des flocons qui se réunissent bientôt en un liquide très-dense et très-épais. Celui-ci est très-altérable et brunit du jour au lendemain. On ne l'a pas analysé.

Le perchlorure de phosphore réagit très-énergiquement sur l'aldol avec formation d'oxychlorure. Si l'on a soin de modérer la réaction au commencement, en refroidissant, et de la compléter à la fin par une douce chaleur, le produit est un liquide incolore mélangé d'oxychlorure et d'un corps chloré, dont la composition est probablement représentée par la formule $C^4H^7Cl^3$. On a obtenu ce dernier en décomposant l'oxychlorure par des morceaux de glace. Il est resté un liquide incolore épais qu'il a été impossible de purifier. En effet, il se décompose lorsqu'on essaye de le distiller, même à une basse pression. Il se colore d'abord en bleu, brunit ensuite et finit par se carbonner. Il se décompose de même lorsqu'on le distille avec de l'eau.

Les réactions que l'on vient de décrire ne laissent aucun doute sur le double caractère d'aldéhyde et d'alcool du nouveau corps. Celui-ci renferme donc un groupe aldéhydique CHO et un oxyhydre alcoolique. Si l'on considère son mode de formation et ses réactions, et surtout la facilité avec laquelle il se dédouble en aldéhyde croto-

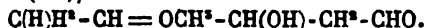
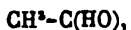
nique et en eau, on est autorisé à lui attribuer la constitution qui serait exprimée par la formule suivante :



Pour qu'il se forme, il faut que deux molécules d'aldéhyde réagissent l'une sur l'autre. Sous l'influence déshydratante de l'acide chlorhydrique, l'atome d'oxygène et un atome d'hydrogène du groupe CHO forment de l'oxhydride :



Mais l'atome de carbone de ce groupe, perdant ainsi deux atomicités, tend à se saturer de nouveau. Il arrache donc à une seconde molécule d'aldéhyde un atome d'hydrogène et se soude, en outre, à un des atomes de carbone de cette molécule :



2 molécules d'aldéhyde deviennent une molécule d'aldol.

Le corps complexe qui se forme ainsi, par une véritable synthèse, est donc aldéhyde au bout et alcool secondaire au milieu. Si telle est la constitution de l'aldol, le monoacétate qui a été décrit plus haut aurait la constitution suivante :

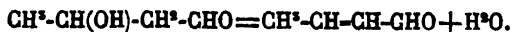


Aldol monoacétique.

Quant au diacétate d'aldéhyde crotonique, il renferme évidemment :



Ajoutons que la formule proposée pour l'aldol expliquerait de la manière la plus simple son dédoublement en eau et en aldéhyde crotonique :



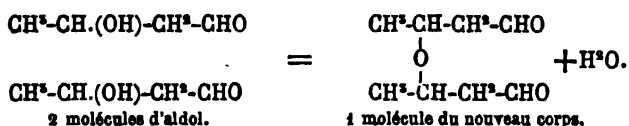
Aldol.

Aldéhyde crotonique.

Ce corps n'est pas le seul produit de la condensation de l'aldéhyde, sous l'influence de l'acide chlorhydrique. Lorsqu'on prolonge assez l'action de cet acide pour que la liqueur prenne une teinte brune et un aspect opalin, et qu'après l'avoir neutralisée et épuisée par l'éther on abandonne pendant quelques jours la liqueur sirupeuse qui reste après l'évaporation de l'éther au bain-marie, on voit des paillettes nacrées s'y former et augmenter peu à peu, de manière à former une épaisse bouillie. On jette cette bouillie sur

un filtre bien conique et l'on favorise l'écoulement de l'eau mère épaisse par l'action de la trompe ou de la machine pneumatique. Il reste sur le filtre une masse blanche molle que l'on comprime fortement à l'aide d'une bonne presse et que l'on soumet ensuite à la distillation dans le vide. Presque tout passe à 137° sous une pression de 2 centimètres. Le produit distillé est liquide, incolore, très-épais, et présente à un très-haut degré le phénomène de la surfusion. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau, qui le dissout néanmoins à l'ébullition et le laisse déposer par le refroidissement sous forme de cristaux. Ceux-ci ne fondent qu'à 15° .

Ce corps est l'anhydride de l'aldol. Sa composition est représentée exactement par la formule $C^8H^{14}O^3 = (C^4H^7O)^2O$. Il prend naissance par l'union de deux molécules d'aldol, avec élimination d'une molécule d'eau. Son mode de formation et sa constitution sont probablement exprimés par l'équation suivante :



S'il en est ainsi, le nouveau corps renferme deux groupes C^4H^7O , unis par un atome d'oxygène, comme l'éther renferme deux groupes C^2H^5 , unis par un atome d'oxygène ; il serait à l'aldol ce que l'éther est à l'alcool. Il renferme deux groupes aldéhydiques CHO. Aussi est-il doué de propriétés réductrices très-énergiques. Avec le nitrate d'argent ammoniacal il donne de beaux miroirs. Il réduit énergiquement la liqueur de Fehling.

Par son aptitude à former des combinaisons avec les acides, aussi bien que par ses propriétés réductrices, l'aldol se rapproche des sucres. Comme l'aldol, le glucose, qui jouit de propriétés réductrices si énergiques, est à la fois aldéhyde et alcool. Dans la formation du glucose et des composés analogues par les procédés de la nature, les aldéhydes jouent probablement un rôle important, en raison de la tendance que montre le groupe aldéhydique CHO à former de l'oxhydrile et, par suite, à fixer l'hydrogène et le carbone d'une autre molécule. On conçoit que la plus simple des aldéhydes, l'aldéhyde formique $H.CHO$, puisse prendre naissance, dans les procédés de la végétation, par la réduction partielle d'une molécule d'eau et d'une molécule d'acide carbonique : $CO^2 + H^2O - O^2 = CH^2O$;

et que la condensation de plusieurs molécules d'aldéhyde formique puisse produire des hydrates de charbon, à la fois alcools et aldéhyde, au même titre et par le même procédé que la condensation de deux molécules d'aldéhyde ordinaire produit de l'aldol.

En tout cas, si, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, deux molécules d'aldéhyde formique venaient à se condenser, il se formerait le corps $\text{CH}^2(\text{OH})-\text{CHO}$, la première aldéhyde du glycol, isomérique avec le glucose. J'ai commencé quelques expériences sur ce sujet, et je me réserve de les poursuivre dans la même direction. J'ajoute en terminant que la benzoïne se forme par la condensation de deux molécules d'aldéhyde benzoïque, comme l'aldol prend une nuance par celle de deux molécules d'acide acétique. Si les deux réactions étaient parfaitement semblables, la constitution de la benzoïne serait exprimée par la formule suivante :



**Action de l'eau et de la chaleur, ou de la chaleur seule
sur le sucre, par M. E. J. MAUMENÉ.**

La composition du sucre inverti, qu'une patiente et délicate analyse m'a révélée, n'a pas paru évidente à quelques chimistes, et l'on a même exprimé le soupçon que l'inversion avait été dépassée dans mes expériences et suivie d'une décomposition plus profonde. Une expérience nouvelle montre combien ce soupçon était peu fondé.

Des inversions nombreuses faites en exposant une solution de :

200 gr. sucre candi très-pur,
1000 » d'eau,

à la température du bain d'eau bouillante (en conduisant les vapeurs dans un condenseur à retour), ont amené en 27 ou 28 heures la disparition du pouvoir rotatoire descendu peu à peu jusqu'à 0°. Cette inversion *partielle*, accusée par une très-faible coloration jaune, donne déjà les trois produits que j'ai signalés dans mes précédentes communications, et dont l'un est uni à la chaux avec assez de force pour résister complètement à l'acide carbonique. En général, ce produit représente à peu près la moitié du sucre réduit à 0° de pouvoir rotatoire. Une fois j'ai obtenu 105 gr. J'espère prochainement donner sa composition exacte et ses principales propriétés.

Les études de ce sujet m'ont conduit à rechercher l'effet de la chaleur du bain d'eau bouillante sur le sucre sec lui-même. Des tubes fermés, presque pleins de sucre, ont été chauffés dans la

condition indiquée tout à l'heure : dès le lendemain, le sucre se colore plus fortement que la solution aqueuse dont je viens de parler. En 28 à 30 jours, soit environ 350 heures, la coloration augmente et le sucre devient entièrement liquide, sirupeux, et, après refroidissement, tout semblable au sucre d'orge. Il est probable que ce sucre modifié est identique à celui que M. Gelis a obtenu (après Berzelius et d'autres chimistes) en chauffant rapidement le sucre à $+160^{\circ}$ et séparant le glucose de la saccharide par fermentation.

Nous avons encore étudié l'effet d'une température plus haute : des tubes ont été placés dans l'eau d'une chaudière entretenue à 5 atmosphères ($+153^{\circ}$). En moins de 8 jours le sucre est alors entièrement changé en une masse d'un brun noir où domine le caramelin $C^{12}H^{10}O^4$, que j'ai fait connaître, mêlé avec d'autres produits dont l'étude continue de m'occuper, et dont j'aurai l'honneur d'entretenir la Société quand les résultats analytiques seront complets.

Une conséquence importante résulte de ces premiers jalons : Dans la fabrication du sucre, il faut tenir pour un principe la nécessité d'éviter une température un peu haute. La carbonatation, les dessiccations, les cuites doivent être faites au-dessous de 75° . Jusqu'à ce degré l'altération du sucre est peu profonde, mais au delà elle devient sensible et change une partie notable du sucre cristallisable en cet acide (glucique ?) qui est inévitable sous l'influence de l'eau quand la chaleur est haute et tant soit peu prolongée.

Action de la digitaline cristallisée sur les combustions et la diurèse, par MM. A. MÉGEVAND et G. DÄREMBERG.

Cette substance, nouvellement obtenue par M. Nativelle, a une action bien supérieure à la digitaline amorphe la plus soigneusement préparée.

L'un de nous, M. Mégevand, s'est soumis lui-même à l'expérimentation : pendant cinq jours, il s'est soumis à un régime identique ; pendant les six jours suivants, il a pris de la digitaline : $\frac{1}{6}$ de milligramme les trois premiers jours et $\frac{1}{3}$ de milligramme les trois derniers ; puis, pendant cinq autres jours, il a cessé toute médication, tout en ne changeant rien au régime. Sous l'influence de cette dose si faible, l'urée a diminué de 30 pour 100, la quantité d'urine a augmenté de 25 pour 100 ; le pouls a baissé de 40 pulsations, et la température du corps de 1° . Ces modifications ont éprouvé leur maximum d'intensité pendant les deux jours qui ont suivi l'ingestion du médicament, ce qui montre la propriété accu-

mulative de cette substance (1). Le sixième jour les vomissements sont survenus.

Voici le détail des expériences :

1 ^{re} Période. — Régime sans digitaline.								
Jours. Avril 1872.	Poids d'urine pour 24 heures. Grammes.	Densité.	Urée pour 1000 gr.	Urée totale.	Pouls.		Température.	
					Matin.	Soir.	Matin.	Soir.
Du 9 au 10	1850	1017	11,80	21,83	67	70	37°,1	37°,2
10 11	1452	1025	16,20	23,50	70	68	37°,3	37°,3
11 12	1594	1018	13,40	21,40	67	70	37°,0	37°,1
12 13	2000	1019	10,46	20,90	67	70	36°,9	37°,0
13 14	1610	1016	11,80	18,99	68	70	36°,9	37°,0
2 ^e Période. — Régime et digitaline ($\frac{1}{5}$ de milligramme les trois premiers jours, $\frac{1}{2}$ les trois derniers).								
14 15	2114	1015	8,20	17,30	68	67	36°,8	36°,8
15 16	2050	1019	8,90	17,00	66	66	36°,5	36°,4
16 17	1956	1018	9,20	16,80	63	64	36°,5	36°,5
17 18	1650	1014	6,27	16,50	58	57	36°,3	36°,1
18 19	1950	1013	6,60	16,47	55	54	36°,1	36°,2
19 20	2086	1013	7,20	15,40	48	48	35°,9	36°,0
3 ^e Période. — Régime sans digitaline.								
20 21	2050	1014	7,12	14,50	48	50	35°,8	35°,8
21 22	1892	1015	7,31	14,60	49	49	35°,8	36°,1
22 23	1830	1016	8,81	16,10	56	55	36°,4	36°,6
23 24	1870	1017	10,80	20,20	59	60	36°,9	37°,0
24 25	1730	1016	11,80	21,00	65	65	37°,1	36°,9

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur la proportion d'ozone contenue dans l'air de la campagne et sur son origine, par M. A. HOUSSEAU (2).

De nombreux essais, opérés tant sur l'air normal que sur des mélanges d'air et d'ozone à titres connus, portent l'auteur à admettre que l'air de la campagne, pris à 2 mètres au-dessus du sol, contient

(1) MM. Mégevan et Rabuteau ont démontré que sous l'influence de 4 milligrammes de digitaline amorphe préparée par MM. Homolle et Quévenne, l'urée ne diminue que de 9 pour 100. — Voyez *Gazette hebdom. de méd.*, 1870, n° 32.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 712. — 1872.

au maximum $\frac{1}{1000}$ de son poids d'ozone, ou $\frac{1}{700000}$ de son volume (la densité de l'ozone étant 1,658 d'après M. Soret).

La proportion est variable et paraît augmenter à mesure qu'on s'élève au-dessus du sol.

Il est certain que l'atmosphère n'en renferme pas $\frac{1}{1000}$ de son poids, car un papier vineux mi-ioduré bleuit nettement en quelques minutes, quand on le suspend dans un flacon de 12 litres rempli d'air saturé d'humidité à 14°, et auquel on a mélangé exactement quelques centimètres cubes d'oxygène odorant contenant 0^m.^m057 d'ozone. Ce papier n'est, au contraire, jamais attaqué dans le même volume d'air de la campagne. Il ne prend une coloration caractéristique que quelques heures après son exposition dans cet air.

On admet que l'ozone atmosphérique dérive, en grande partie, de l'électricité atmosphérique. Cependant il est certain que si l'étincelle électrique donne de l'ozone avec l'oxygène pur, elle ne fournit guère que de l'acide nitreux avec l'air. Mais il n'en est plus de même quand on substitue l'étincelle de condensation (des décharges obscures) à l'étincelle directe. Or, puisque les nuages font avec le sol un perpétuel échange d'électricité, ne peut-on pas considérer ces nuages et la terre comme formant ensemble les parois d'un vaste condensateur analogue aux tubes où l'on produit de l'ozone par l'étincelle de condensation, et à l'aide duquel l'atmosphère serait perpétuellement électrisée et perpétuellement aussi rendue active aux papiers iodurés. Telle serait l'explication de la présence normale de l'ozone dans l'air.

Il y a des orages qui demeurent insensibles au papier de tour-
nesol mi-ioduré, tandis qu'il y en a d'autres qui lui communiquent une coloration bleue intense. Les uns et les autres impressionnent les papiers ozonométriques. Il est probable que dans les premiers l'éclair est surtout une étincelle directe qui nitrifie l'air sans l'ozoniser sensiblement, et que dans les autres l'éclair participe plutôt des propriétés de l'étincelle de condensation, qui produit peu d'acide nitreux et beaucoup d'ozone.

Sur la chaleur spécifique du carbone,
par M. H. F. WEBER (1).

Le carbone fait exception à la loi de Dulong et Petit, et ses différentes variétés possèdent des chaleurs spécifiques différentes.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 303. — 1872, n° 7.

L'auteur passe en revue les résultats obtenus par différents auteurs et les résume finalement dans le tableau suivant :

Observateurs.	Charbon de bois.	Charbon de gaz.	Graphite naturel.	Graphite de haut fourneau.	Diamant.	Intervalle de température.
Regnault.....	0,2415	0,2036	0,2019	0,1970	0,1469	8-98°
De la Rive et Marcet.....	0,2009	»	»	»	0,1146	3-14
Kopp.....	»	0,185	0,174	0,165	»	22-52
Wüllner et Bettendorf.....	»	0,2006	0,1919	0,1921	0,1452	22-70

L'examen de ces résultats fait ressortir des divergences trop grandes pour pouvoir être attribuées à l'emploi de méthodes différentes ou de matières impures; et si l'on envisage les températures auxquelles ces observations ont été faites, on remarque que, quelle que soit la variété de carbone, le résultat varie avec la température.

Les observations de l'auteur ont démontré que la *chaleur spécifique du carbone augmente avec la température beaucoup plus que pour les autres substances, car elle est quadruplée lorsque la température s'élève de 0 à 200°*. L'appareil employé par l'auteur est le calorimètre à glace de M. Bunsen, et il a opéré sur deux diamants du poids total de 1^{re},081. Les observations furent faites à 12 températures différentes, à des intervalles à peu près égaux entre 0 et 200°, et conduisirent à une courbe légèrement parabolique exprimée par :

$$[1] \quad C_0 - t = 0,0947 + 0,000497t - 0,00000012t^2;$$

d'où l'on tire pour la chaleur spécifique γ , à une température donnée :

$$[2] \quad \gamma = 0,0947 + 0,000994t - 0,00000036t^2.$$

Ainsi l'on a pour :

$$\begin{aligned} 0^\circ \quad \gamma &= 0,0947 \\ 50 \quad \gamma &= 0,1435 \\ 100 \quad \gamma &= 0,1905 \\ 150 \quad \gamma &= 0,2357 \\ 200 \quad \gamma &= 0,2791 \end{aligned}$$

Pour le graphite, on a trouvé :

$$\gamma = 0,1167 + 0,0016t.$$

Si cette relation se continue jusqu'à 500° (ce qui n'est pas certain), on aura, d'après l'équation [2], pour la température de 525°,

$\gamma = 0,52$, c'est-à-dire la valeur $\frac{52}{100}$, exigée par la loi de Dulong et Petit.

On pourrait regarder ce résultat comme une vérification de la loi de Dulong et Petit; mais l'auteur en tire plutôt un argument contre cette loi qui perd toute sa valeur du moment qu'elle est *essentielllement* fonction de la température.

Action du brome sur le protochlorure de phosphore,
par M. PRINVAULT (1).

Si l'on verse peu à peu du brome dans du trichlorure de phosphore jusqu'à ce que le premier soit en excès, et que l'on enlève cet excès par une distillation opérée vers 65° , il reste une huile rouge-brun cristallisable, vers 4 à 5° , en aiguilles brunes métalliques, qui distille sans se décomposer, si la température du bain-marie ne dépasse pas 90° . Sa formule est :



Cette matière, distillée brusquement au-dessus de 90° , dépose dans le récipient des cristaux prismatiques, qui, séchés rapidement, ont pour formule :



Ces cristaux s'obtiennent directement en versant par petites portions du protochlorure de phosphore dans du brome, jusqu'à ce qu'il se fasse deux couches dans le ballon. Si l'on élève la température jusqu'à l'ébullition du protochlorure de phosphore, il se dépose des cristaux jaunes du corps PhCl^4Br , qui se produit aussi par l'action directe du chlorure de brome sur le protochlorure. Avec ces deux chlorobromures on en obtient un troisième qui a pour formule PhCl^3Br^4 , se présentant en cristaux rouge-rubis, décomposables par l'eau, comme les précédents, en brome et en acides chlorhydrique, bromhydrique et phosphorique.

Pour le préparer, on dissout le chlorobromure PhCl^4Br^7 dans le protochlorure de phosphore, et on-y verse le chlorobromure PhCl^3Br^2 : il se présente en beaux cristaux transparents.

Chauffé dans un tube scellé, il se dédouble suivant l'équation :



Si on refroidit le tube, le protochlorure est absorbé de nouveau, et régénère les cristaux primitifs au bout de quelques jours.

Sur la cristallisation de l'hydrate de sodium,
par M. Klas LINDROTH (1).

Une lessive de soude impure, de 1,215 de densité, ne cristallise pas lorsqu'on l'expose à un froid de -16 à -22° . (L'auteur n'a observé qu'une fois une cristallisation à -22° .) Mais une lessive de 1,375 de densité fournit facilement des cristaux bien formés, exempts de sulfate, et ne renfermant que des traces de chlorure et de carbonate, ces sels restant dans les eaux mères. Le plus important dans cette opération, c'est d'éviter la présence de l'air, afin d'empêcher la formation du carbonate.

Sur les phénomènes de décomposition du chlorure de manganèse, par M. F. W. KRECKE (2).

La solution des cristaux roses de chlorure manganoux dans 10 à 12 part. d'eau est incolore; plus concentrée, elle est rouge pâle. La coloration rouge est la plus intense lorsque, par la concentration à 70° , la teneur en chlorure s'est élevée à 15 pour 100. Si la concentration augmente, la solution devient orange; puis, à 20 pour 100 de sel, elle devient jaune à 70° , mais repasse au rose par le refroidissement.

Si l'on continue à concentrer entre 70 et 100° , la solution prend une teinte verte qui augmente de plus en plus et finit par atteindre celle des solutions concentrées de nickel. Si, à ce moment, on analyse le chlorure dissous, on trouve qu'il a perdu environ 1,6 pour 100 de son chlore. Cependant ce n'est pas à ce fait qu'est dû le changement de couleur, car, par le refroidissement, il se dépose des cristaux roses, et l'addition d'acide chlorhydrique ne modifie pas la couleur verte de la solution chaude. Cette couleur persiste par l'addition d'alcool absolu.

L'alcool absolu dissout le chlorure de manganèse avec une coloration verte, même à la température ordinaire; cette solution fournit des cristaux prismatiques rouges par l'évaporation. L'addition d'eau à la solution alcoolique la fait devenir rose. La coloration verte est évidemment due à la présence de chlorure de manganèse anhydre.

Chauffé dans un courant d'air sec, le chlorure cristallisé perd de

(1) *Upsala Lækarsfær. Færhandt.*, t. VI, p. 506.

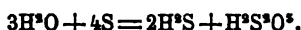
(2) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 105. — 1872, n° 3.

l'acide chlorhydrique; ce dégagement cessé à 130°, et alors le sel est vert. Il ne se dégage pas de chlore libre, même à 200°.

Le chlorure de manganèse cristallisé devient vert pâle par la dessiccation à 100°; il n'est alors plus hygrométrique, se dissout en partie dans l'eau, avec élévation de température, et avec une coloration rose. Il reste une poudre blanche, qui est probablement un chlorure basique.

Sur la dessiccation des gaz, par M. Jac. MYERS (1).

L'auteur a remarqué que, lorsqu'on fait passer sur du soufre bouillant un gaz quelconque desséché par les agents ordinaires, même par l'anhydride phosphorique, il se forme toujours de l'hydrogène sulfuré, ce qui ne peut résulter que d'un reste d'humidité. D'après l'auteur, cette réaction peut servir à déterminer comparativement l'influence desséchante des différents agents desséchants employés, en évaluant la quantité d'eau restant dans un volume déterminé d'azote ayant traversé ces différents agents, et dosant l'hydrogène sulfuré et l'acide sulfureux produits par la réaction :



On fait passer les gaz dans une solution d'azotate d'argent qui fournit un précipité de sulfure d'argent et de l'acide sulfurique précipitable à l'état de sulfate de baryte.

M. Dubrunfaut est, comme on sait, arrivé à la même conclusion : que les gaz retiennent toujours de l'eau après leur dessiccation par les méthodes ordinaires, et il a évalué la quantité d'eau restante à 0^{re},005 par litre. L'auteur discute ensuite l'expérience contradictoire de M. Dumas relativement à la combustibilité du graphite. Il pense que cette expérience n'est pas concluante en raison de l'eau entraînée par l'oxygène. Nous devons, pour cette discussion, renvoyer le lecteur au mémoire original.

Expériences de cours, par M. Ferd. FISCHER (2).

Expérience de diffusion. — L'auteur décrit un nouvel appareil pour mettre en évidence la force de diffusion des gaz. Le réservoir à gaz est un vase en terre poreuse adapté hermétiquement à un entonnoir dont la queue est reliée à un tube de verre de 1 mètre de longueur plongeant dans un flacon plein d'eau et fermé par un

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 259. — 1872, n° 6.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 264. — 1872, n° 6.

bouchon que traverse ce tube, et qui porte en outre un tube effilé plongeant également dans l'eau. Le vase poreux est entouré d'une cloche dans laquelle on fait d'abord arriver de l'acide carbonique : immédiatement l'eau monte dans le tube. Si l'on fait ensuite arriver dans la cloche un courant rapide d'hydrogène, l'eau redescend immédiatement et est vivement chassée du vase par le tube effilé, en produisant un jet d'eau de 50 centimètres de hauteur.

Densité des gaz. — L'auteur emploie l'appareil précédent, un peu modifié, pour évaluer la densité des gaz d'après leur pouvoir diffusif, c'est-à-dire suivant la hauteur à laquelle s'élève le liquide dans le tube du diffusiomètre, si le gaz est plus dense que l'air, ou dans un long tube latéral remplaçant le tube effilé de l'appareil précédent, si le gaz est plus léger.

Analyse du fer météorique de Oviqah (Groënland),
par **M. Th. NORDSTRÖM** (1).

Densité = 7,05 - 7,06.

Fe	Ni	Co	Cu	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	AlPO ₄	SiO ₂	S	P	Cl	Nat. org.	Mat. insol.
86,34	1,84	0,35	0,19	0,48	0,29	0,07	0,14	0,24	0,66	0,22	0,07	1,16	2,77	4,37
86,30										0,21				

La matière organique a donné :

	a	b
Carbone.....	63,59	63,64
Hydrogène.....	3,26	3,55
Oxygène.....	(33,15)	(32,81).

Les matières insolubles dans l'eau régale ont donné par l'analyse :

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Perte.
61,79	23,31	1,45	2,83	8,33	2,29

La matière organique a été extraite par digestion du fer pulvérisé avec du chlorure cuivrique, et le cuivre précipité a été dissous par une solution de chlorure ferrique. La matière organique est noire et contient une très-petite quantité d'une substance résinoïde soluble dans le sulfure de carbone. Une certaine quantité du charbon est aussi unie au fer, qui dégage avec des acides un hydrogène très-fétide.

Sur une combinaison explosible d'iode,
par **M. F. O. SCHNEIDER** (2).

Lorsqu'on fait agir une solution d'iodure de potassium ioduré

(1) *Of versigt of K. Vetenchaps Akadem. Förhandling*, 1871, p. 453-463. — Correspondance de M. Clève, de Stockholm.

(2) *Chemisches Centralblatt* [3], t. III, p. 131. — 1872, n° 9.

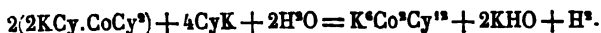
sur l'oxyiodure de mercure en excès, elle se décolore et prend une teinte jaune de succin. Dans cette réaction, il se forme sans doute du bi-iodure de mercure, tandis que l'oxygène de l'oxy-iodure donne un composé oxygéné de l'iode. Il se dépose quelques flocons jaunâtres (iodate de mercure), et après quinze jours l'excès d'oxy-iodure se recouvre, ainsi que les parois du vase, d'une croûte cristalline jaunâtre.

Cette croûte put être lavée à l'eau et à l'acide iodhydrique sans se dissoudre. Pour la détacher du vase, l'auteur eut alors recours à une baguette de verre; mais au premier frottement, il se produisit une violente explosion qui réduisit le vase en pièces et blessa grièvement l'opérateur. Les corps réagissant ayant été purs, et les acides iodique et periodique ne se décomposant pas avec explosion, il est à présumer que celle-ci était due à la formation d'un composé oxygéné inférieur de l'iode. L'auteur poursuit cette étude.

CHIMIE ORGANIQUE.

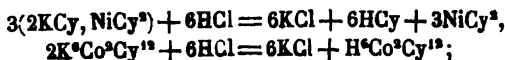
Réaction des cyanures de cobalt et de nickel,
par M. C. JENSEN (1).

Si l'on ajoute du cyanure de potassium à la solution des sulfures de cobalt et de nickel dans l'eau régale, on obtient les cyanures de cobalt et de nickel. Le cyanure de nickel s'unit à 2 molécules de cyanure de potassium; il en est de même de celui de cobalt; seulement, pour ce dernier l'action va plus loin, et l'on obtient le cobalticyanure de potassium $K^4.Co^2Cy^{12}$:



On peut constater le dégagement d'hydrogène si l'on opère sur une quantité notable de produit.

Or, l'acide chlorhydrique agit sur le cyanure double de nickel et sur le cobalticyanure, d'après les équations:



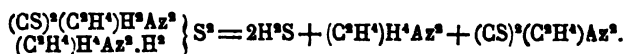
et l'acide cobalticyanhydrique réagit sur le cyanure de nickel pour

(1) *Archiv für Pharmacie*, t. CXCIX, p. 198.

donner le cobalticyanure de nickel $\text{Ni}^3\text{Co}^2\text{Cy}^{11}$ qui se précipite. Si le cobalt est en excès, il restera de l'acide cobalticyanhydrique en dissolution. Si au contraire le nickel est en excès, le cobalticyanure de nickel sera mélangé de cyanure de nickel, et il ne restera pas de cobalt en dissolution.

Faits pour servir à l'histoire des bases éthyléniques,
par M. A. W. HOFMANN (1).

ACTION DU SULFURE DE CARBONE SUR L'ÉTHYLÈNE-DIAMINE. — Si la réaction avait lieu comme pour l'éthylamine, on devrait obtenir de l'éthylène-disulfocarbamate d'éthylène-diammonium se dédoublant sous l'influence des sels métalliques en éthylène-diamine, essence de moutarde éthylénique et hydrogène sulfuré :



Néanmoins, la réaction initiale n'a pas tout à fait lieu dans ce sens.

Sulfocarbonate d'éthylène-diamine. — Une solution alcoolique d'éthylène-diamine, additionnée de sulfure de carbone, ne tarde pas à se troubler et à laisser déposer un corps amorphe qu'on lave à l'alcool et à l'éther, dans lesquels il est insoluble. Il se dissout dans l'eau chaude, mais non sans décomposition ; par le refroidissement, si l'on n'a pas fait bouillir, il se dépose en prismes. On ne peut le sécher que dans le vide ; à 100° il se décompose. Cette substance résulte d'une simple addition, car elle renferme

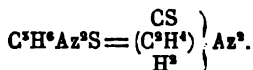


comme celle à laquelle donne naissance l'éthylamine ; mais on ne peut pas l'envisager comme de l'éthylène-sulfocarbamate d'éthylène-diamine, car les acides n'en séparent pas l'acide éthylène-sulfocarbamique, et les alcalis n'en dégagent pas d'éthylène-diamine. Aussi ne donne-t-elle pas l'essence de moutarde éthylénique, isomérique du sulfocyanate d'éthylène.

Éthylène-sulfocarbamide. — **Éthylène-sulfurée.** — La combinaison sulfocarbonique précédente, traitée à l'ébullition par du chlorure mercurique, donne de l'hydrogène sulfuré et du sulfure de carbone, et la solution renferme la combinaison mercurique d'un nouveau corps sulfuré. L'ébullition avec les acides étendus, et même avec l'eau, produit une transformation analogue ; dans ce dernier cas, il

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 240. — 1872, n° 6.

ne se dégage que de l'hydrogène sulfuré, et le nouveau corps sulfuré se dépose en beaux prismes blancs, à saveur très-amère, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther, fusibles à 194°. Ce corps renferme



Le soufre n'y est pas décelé par l'ébullition de sa solution alcaline avec de l'oxyde de plomb. C'est de l'éthylène sulfocarbamide ou de l'éthylène-sulfurée, formée d'après l'équation



L'éthylène-sulfocarbamide donne avec les sels métalliques des combinaisons doubles cristallisables. La combinaison avec le chlorure mercurique renferme



Le sel *platiniq*ue s'obtient à l'état d'un précipité jaune :



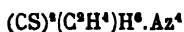
L'auteur décrit un *chloroplatinate* obtenu accidentellement, et cristallisable en longues aiguilles :



L'éthylène-sulfocarbamide est intermédiaire entre l'éthylène-diamine et l'essence de moutarde éthylénique :



mais sa transformation dans ce dernier corps n'a pas pu être effectuée. Peut-être y arriverait-on par le dédoublement de la tétramine :

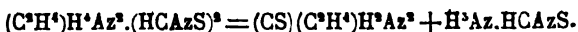


(isomère du sulfocyanate d'éthylène); de même que l'essence de moutarde éthylénique peut s'obtenir en enlevant de l'éthylamine à la diéthylsulfurée.

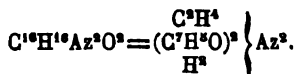
Sulfocyanate d'éthylène-diamine. — Ce sel s'obtient directement et cristallise en prismes volumineux et transparents, très-solubles dans l'eau, un peu moins dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Il est anhydre et renferme



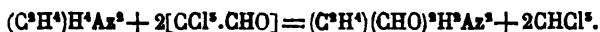
Il fond à 145°, mais il se décompose en sulfocyanate d'ammonium et en éthylène-sulfurée décrite plus haut :



ÉTHYLÈNE-DIAMIDE. *Action du chlorure de benzoyle sur l'éthylène-diamine.* — Le mélange s'échauffe et se prend par le refroidissement en un mélange de chlorhydrate d'éthylène-diamine et d'un nouveau corps, l'éthylène-dibenzoyle-diamide, qu'on lave à l'eau et qu'on fait recristalliser dans l'alcool bouillant; celui-ci l'abandonne en belles aiguilles :



Action du chloral sur l'éthylène-diamine. — Ces deux corps réagissent l'un sur l'autre avec énergie, il se sépare du chloroforme, et, après la distillation de celui-ci, il reste un sirop transparent qui est de l'éthylène-diformyle-diamide :



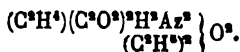
Les alcalis dédoublent facilement cette amide en éthylène-diamine et acide formique.

L'éthylène-diamine anhydre s'unit directement au chloral en fournissant une masse cristalline qui se dédouble par la distillation en chloroforme et éthylformiamide bouillant à 199°.

Action de l'éther oxalique sur l'éthylène-diamine. — Lorsqu'on ajoute de l'éther oxalique à une solution alcoolique d'éthylène-diamine, celle-ci s'échauffe, et le mélange se prend après quelque temps en une masse amorphe blanche, à peu près insoluble dans l'alcool et dans l'eau; quant à la solution alcoolique, elle renferme une substance cristallisable en lamelles blanches. La substance insoluble est de l'éthylénnoxamide :



Quant au produit cristallisable, il constitue l'éthylénnoxamate d'éthyle :



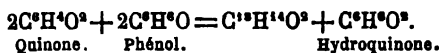
Cette réaction est donc conforme à ce que faisait prévoir la théorie.

Sur l'oxydation du phénol, par M. WICHELHAUS (1).

Lorsqu'on mélange des solutions aqueuses de phénol (30 gr.) et d'acide chromique (75 gr.), il se sépare de l'hydrate de chrome. Après une demi-heure d'ébullition et d'agitation, le mélange fut soumis à la distillation, et le liquide distillé, qui est jaunâtre, fut agité avec de l'éther. Ce dernier dissout le produit de l'oxydation et l'abandonne par l'évaporation à l'état d'une masse cristalline rouge, sublimable en larges aiguilles, fusible à 71°, soluble dans l'eau, l'alcool, etc. Ce produit est très-volatil. Son analyse a conduit à la formule $C^6H^4O^4$, mais l'auteur pense qu'il renferme plutôt $C^6H^4O^4$. Sa formation aurait lieu en deux phases :

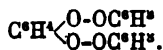
Dans la première, il se produit de la quinone, ce qui du reste a été constaté : $C^6H^4O + O^2 = C^6H^4O^2 + H^2O$.

Dans la seconde, la réaction a lieu sur un mélange de quinone et de phénol : $C^6H^4O^2 + 2C^6H^5O + O = C^6H^4O^4 + H^2O$. Pour contrôler cette seconde réaction, on opéra directement sur un mélange de ces deux corps. La formation du composé $C^6H^4O^4$ a lieu immédiatement, sans intervention d'un agent oxydant. Il se forme en même temps d'autres produits qui ne peuvent être que des dérivés de réduction, par exemple de l'hydroquinone :



Ce fait est encore à vérifier. Par l'évaporation de la solution étherée du produit brut, on observe une coloration verte, et par la sublimation on obtient, après que le corps rouge s'est volatilisé, un dépôt de lamelles dorées, violettes par transparence.

L'auteur nomme le composé $C^6H^4O^4$ *phénoquinone* et le représente par la formule



Les alcalis et les acides le dédoublent facilement; lorsqu'on cherche à prendre sa densité de vapeur, le composé se dissocie. Les produits du dédoublement sont toujours du phénol et de la quinone. L'acide sulfureux fournit de l'hydroquinone.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 248. — 1872, n° 6.

Sur un produit de décomposition de l'aniline du commerce,
par MM. B. BRAUN et Ph. GBEIFF (1).

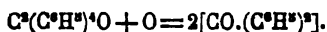
Lorsqu'on distille de grandes quantités d'aniline avec de la chaux, les portions qui passent en dernier lieu ne se dissolvent pas entièrement dans l'acide chlorhydrique; le corps qui refuse de se dissoudre est sublimable en belles lamelles, que les auteurs avaient d'abord prises pour de l'anthracène, mais qui, à un examen plus attentif, ont été reconnues identiques avec le carbazol de MM. Graebe et Glaser, qui se forme probablement lorsque le mélange d'aniline et de chaux se trouve porté à une température élevée.

Sur quelques dérivés du triphényléthylène,
par M. Arno BEHR (2).

Le tétraphényléthylène est un hydrocarbure que l'auteur a obtenu (3) par l'action de l'argent divisé sur le chlorure de la benzophénone. Il décrit aujourd'hui quelques dérivés oxygénés de ce corps.

Oxyde de tétraphényléthylène : $C^2(C^6H^5)^4O$. — L'hydrocarbure, en solution acétique, traité par la moitié de son poids d'acide chromique également en solution alcoolique, fournit après une ébullition prolongée de fines aiguilles blanches qui se déposent par le refroidissement. Elles fondent à 193-194° et renferment $C^{26}H^{20}O$. Ce corps est soluble dans l'acide acétique, la benzine et l'éther. Il est sublimable. Il donne un acide sulfoconjugué.

Un excès d'acide chromique le transforme en benzophénone :



Acide tétraphénylène-tétrasulfureux. — Il se forme lorsqu'on chauffe l'hydrocarbure avec de l'acide sulfurique concentré. Il est très-soluble dans l'eau, ainsi que ses sels, dont la purification complète n'a pas été possible. On a seulement pu constater que c'est un acide tétrasulfureux.

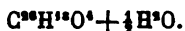
Tétroxytétraphényléthylène : $C^2(C^6H^5OH)^4$. — Le sel barytique brut de l'acide précédent a été traité par de la potasse en fusion. Quand la masse est devenue jaune, on la dissout dans l'eau et l'on obtient une solution jaune qui verdit à l'air et d'où l'acide chlorhy-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 276. — 1872, n° 6.

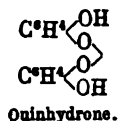
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 277. — 1872, n° 6.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. xiv, p. 404.

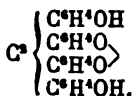
drique précipite un corps blanc, avec dégagement d'acide sulfureux. Ce corps cristallise dans l'acide acétique chaud en lamelles minces qui se colorent peu à peu en violet, mais qui, une fois desséchées, sont inaltérables à l'air. Ce composé fond au delà de 300° et se volatilise en partie. L'analyse a conduit à la formule $C^{26}H^{10}O^4$. Ses solutions dans l'acide acétique, l'alcool ou l'éther s'oxydent facilement. Le chlorure ferrique, ajouté à la solution acétique, les colore en rouge de sang et en sépare une poudre cristalline verte, à reflets métalliques, retenant énergiquement de l'eau et renfermant, après dessiccation à 150° ,



Il ne perd toute son eau qu'à 180° . Ce corps, qui résulte de l'oxydation de deux hydroxyles, est comparable à la quinhydrone :



Quinhydrone.

Matière colorante dérivée
du tétraxytéraphényléthylène.

Les cristaux verts fournissent une poudre rouge. Ils sont insolubles dans l'eau, l'alcool, le chloroforme, la benzine, un peu solubles dans l'alcool. L'acide acétique bouillant les altère. Les alcalis dissolvent ce corps avec une coloration d'un bleu verdâtre intense; les acides donnent dans ces solutions des précipités rouges. Les solutions alcalines sont facilement réduites par le zinc. Avec l'alun, on obtient une laque.

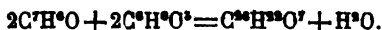
Sur les combinaisons des aldéhydes avec les phénols,
par M. A. BAEYER (1).

L'essence d'amandes amères, chauffée avec l'acide pyrogallique, fournit, comme l'a montré l'auteur (2), une masse brune renfermant une matière résineuse incolore, difficilement cristallisable, et un produit d'oxydation rouge. Le premier peut s'obtenir pur lorsqu'on mélange à froid et qu'on agite bien, une solution chlorhydrique d'acide pyrogallique, de l'acide chlorhydrique concentré et de l'essence d'amandes amères. La solution se trouble et laisse déposer la substance incolore. Si l'on chauffe, le mélange rougit, en même temps

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 280. — 1872, n° 6.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. xvii, p. 277.

qu'il se dépose une substance cristallisée déjà décrite, que l'on obtient également pure en ajoutant de l'acide chlorhydrique concentré à la solution alcoolique bouillante des deux corps réagissants; on refroidit rapidement, et après vingt-quatre heures on lave le précipité à l'alcool, dans lequel il est insoluble. Ce corps se dissout un peu dans l'acétone et cristallise en prismes obliques tronqués; sa composition est la même que celle du corps résinoïde incolore, soit $C^{26}H^{22}O^7$:



On obtient de même le dérivé salicylique $C^{26}H^{22}O^8$, cristallisable et un peu soluble dans l'alcool.

Avec le naphthol, l'essence d'amandes amères fournit de même $C^{26}H^{22}O^8$. Dans toutes ces réactions l'essence d'amandes amères agit d'après les rapports indiqués dans l'équation précédente.

Suivent quelques considérations générales sur la réaction des aldéhydes et des phénols.

Sur la formation de la diphenylamine,
par MM. Ch. GIBARD et G. de LAIRE (1).

Dans une note antérieure, les auteurs ont émis des doutes sur l'exactitude et sur l'interprétation de certains faits annoncés par MM. Dusart et Bardy. Ils demandent la nomination d'une commission par l'Académie des sciences pour vérifier leurs expériences, en contradiction complète avec celles de MM. Dusart et Bardy, qui ont maintenu l'exactitude des faits qu'ils ont avancés.

Voici les faits en question :

1° Lorsqu'on fait agir vers 280-300° de l'oxyphénylsulfite de sodium sur de l'aniline, il se forme de la diphenylamine. MM. Dusart et Bardy pensent qu'un des résidus phénylques de cette dernière est emprunté à l'oxyphénylsulfite. D'après les auteurs, elle se forme uniquement, dans l'expérience citée, aux dépens de l'aniline.

2° Les auteurs n'ont jamais obtenu de benzonitrile dans la réaction du cyanure de potassium sur l'oxyphénylsulfite de sodium; ce fait avait été annoncé par MM. Dusart et Bardy.

3° MM. Dusart et Bardy annoncent qu'il est obtenu de la diphenylamine et de l'aniline par la réaction du chlorure de phényle sur le chlorhydrate d'aniline. Les auteurs n'ont pu obtenir ce résultat.

Sur les nitrochlorophénols, par M. M. ARMSTRONG (1).

L'auteur a continué l'étude des dérivés chloronitrés du phénol (2), principalement du β -dinitrochlorophénol fusible à 110-111°. Il a obtenu ce même corps avec toutes ses propriétés, en faisant passer à 120° un courant de chlore dans un mélange de 35 gr. de dinitrophénol avec 15 gr. de chlorure d'antimoine, traitant par l'ammoniaque étendue, faisant cristalliser le dérivé ammoniacal et le décomposant par un acide faible. Il a analysé les dérivés calcique, barytique, magnésique, et reconnu leur identité avec les dérivés du β -dinitrochlorophénol obtenu par nitration de l'acide dichlorophénol-parasulfureux.

Le β -dinitrochlorophénol, dissous dans un excès d'ammoniaque et saturé à chaud par l'hydrogène sulfuré, a donné un dépôt de soufre qu'on a séparé par filtration, puis, par le refroidissement, des cristaux rouge-foncé d'un sel ammoniacal. Celui-ci, décomposé par l'acide acétique, a fourni de l'amido-nitrochlorophénol :



qu'on a purifié avec le charbon animal. Ce dernier corps cristallise en longues aiguilles d'un jaune de laiton, contenant $\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$, qu'elles perdent à 100°, et fusibles à 140°.

L'ORTHONITROCHLOROPHÉNOL, identique avec celui résultant de la réduction du β -dinitrochlorophénol, a été obtenu en chlorant l'orthonitrophénol fondu sous l'eau. On l'a séparé comme plus haut du β -dinitrochlorophénol; on a analysé le sel de potassium, qui est en aiguilles d'un jaune brun, très-solubles, et le sel de baryum,



Le sel de calcium est en aiguilles jaunes, soyeuses, perdant facilement leur eau de cristallisation ($4\text{H}^2\text{O}$) en devenant jaune-orange; et le sel de magnésium en aiguilles jaunes, hydratées, très-solubles.

L'acide nitrique ($\text{D}=1,36$) convertit l'orthonitrochlorophénol en β -dinitrochlorophénol.

Le dichlorophénol a été traité par l'acide sulfurique fumant, et le sel de potassium de l'acide sulfoconjugué a été soumis à l'action de l'acide nitrique ($\text{D}=1,36$) sans qu'on refroidit le vase.

On a obtenu ainsi un corps nitré dont le dérivé potassique jaune

(1) *Journal of the Chemical Society* [2], t. x, p. 12. — Janvier 1872.

(2) Voyez *Bull. de la Soc. chim.*, t. xvii, p. 66. — 1872.

orangé a été décomposé par un acide faible. Il s'est trouvé être du *dinitrochlorophénol fusible à 103°*; c'est vraisemblablement le seul produit de la réaction.

Les dérivés de ce corps sont tout à fait semblables à ceux du *β-dinitrochlorophénol* (fusible à 110-111°), mais leurs solutions sont jaune-orange, et non pas jaunes.

**Sur les dérivés nitrés des acides dichlorophénolsulfureux,
par M. H. ARMSTRONG (1).**

Du dichlorophénol ordinaire, dissous dans un peu de sulfure de carbone, a été additionné peu à peu d'acide chlorosulfurique, $\text{SO}^2(\text{OH})\text{Cl}$. Il s'est dégagé de l'acide chlorhydrique; on a chassé le sulfure de carbone, puis abandonné le reste au bain-marie pendant une heure. Après refroidissement, on a versé la masse dans l'eau froide et on a vu qu'elle s'y dissolvait entièrement. On a saturé le liquide par du carbonate de potasse et on a obtenu par évaporation des aiguilles blanches, opaques, peu solubles dans l'eau froide, mais fort solubles dans l'eau chaude, constituant le sel de potasse d'un acide dichlorophénolsulfureux. Ce sel sec a été traité à froid par l'acide nitrique ($D=1,36$). Il s'est formé uniquement du *nitrodichlorophénol fondant à 121°,5*, c'est-à-dire le même corps qu'on aurait obtenu en nitrant directement le dichlorophénol. Il n'a pas été possible, en variant les conditions de l'expérience, d'en obtenir d'autres.

Le point de fusion du nitrodichlorophénol obtenu et sa présence comme seul produit de la réaction font penser que l'acide sulfoconjugué était l'acide dichlorophénol*mé*tasulfureux. Or, l'acide sulfoconjugué, obtenu avec l'acide sulfurique et le dichlorophénol ordinaire, donne par nitration du dinitrochlorophénol fusible à 103°. Il est donc possible qu'il ne soit qu'isomérique avec l'acide produit par l'action de $\text{SO}^2(\text{OH})\text{Cl}$. L'auteur pense que l'énergie de la réaction est assez différente dans les deux cas pour expliquer cette isomérie; il rappelle que les corps énergiques, tels que Cl , Br , HAzO^3 , donnent volontiers des dérivés de la série *ortho* et de la série *mé*ta, tandis que I , SO^4H^2 donnent surtout les dérivés des séries *mé*ta et *para*. Il pense que, dans la formation des *ortho*-dérivés, il y a moins de chaleur dégagée que dans celle des *mé*ta-dérivés et surtout des *para*-dérivés.

M. Armstrong signale parmi les produits de la nitration du di-

(1) *Journal of the Chemical Society* [2], t. x, p. 93. — Février 1872.

chlorophénol brut, aussi bien que de l'acide sulfoconjugué dérivé du dichlorophénol à l'aide du corps $\text{SO}^2(\text{OH})\text{Cl}$, une petite quantité d'un nouveau *nitrodichlorophénol* fusible vers 95° , presque insoluble dans l'eau, dont il se sépare en courtes aiguilles d'un jaune pâle.

D'après de nombreuses comparaisons, le produit dinitré obtenu par M. Griess dans l'action de l'acide nitrique sur le phénol chloré brut, n'est pas, comme ce chimiste l'a publié, du dinitrochlorophénol fusible à 103° et identique avec celui que Sthenhouse a obtenu avec l'acide picrique et le chlorure d'iode, mais du β -*dinitrochlorophénol* fusible à 110 – 111° , mélangé d'une petite quantité d'un de ses isomères fusible à $80^\circ, 5$.

Sur l'acide benzylsulfureux, par M. Giov. BARBAGLIA (1).

On a jusqu'à présent regardé comme identiques avec les acides sulfoconjugués ou sulfonés ceux qui se forment, d'après la réaction de Strecker, par l'action des sulfites neutres sur les dérivés chlorés, bromés ou iodés des hydrocarbures. Cependant cette identité n'est pas démontrée, et ces acides constituent peut-être des éthers sulfureux acides.

C'est ce qui a engagé l'auteur à soumettre à une nouvelle étude l'acide benzylsulfureux décrit par M. Böhler (2). Il s'agissait de voir si le groupe SO^2H se trouve dans la chaîne latérale ou si c'est un des acides crésylsulfureux $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{CH}^3 \\ \text{SO}^2\text{H} \end{cases}$ qui a pris naissance; en second lieu, si ce groupe se rattache au carbone par son soufre ou par l'oxygène.

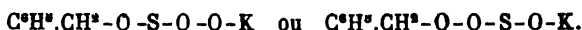
Le benzylsulfite de potassium fut préparé en suivant les prescriptions de M. Böhler, et purifié par cristallisation dans l'alcool. Distillé avec du cyanure de potassium, il donne un cyanure volatil qui fournit de l'acide α -toluique par l'action de la potasse. Cette formation résout la première question et démontre que l'on a bien affaire à un composé benzylique, que par conséquent le groupe SO^2H se trouve dans la chaîne latérale. Ce fait avait déjà été mis hors de doute par la transformation du benzylsulfite de potassium en benzoate par l'action de la potasse fondue.

Le perchlorure de phosphore, en agissant sur le benzylsulfite de potassium, donne comme produit principal du chlorure de benzyle;

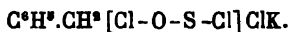
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 270. — 1872, n° 6.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. xi, p. 164, et t. xiv, p. 60.

il se forme un peu de chlorure de thionyle, mais ni chlorure de sulfuryle, ni sulfochlorure de phosphore. On peut conclure de là que le groupe SO^2H n'est pas rattaché au carbone par le soufre, car il aurait dû, dans ce cas, se former du sulfochlorure de benzyle : $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^2\text{-SO}^2\text{Cl}$. Il faut admettre que le benzylsulfite renferme :



Si l'oxygène, voisin du benzyle, et celui qui touche au potassium sont remplacés par du chlore, il se forme du chlorure de benzyle et du chlorure de thionyle :



On peut aussi tirer comme conclusion de ces résultats que l'acide benzylsulfureux n'est pas un éther sulfuré, mais plutôt du sulfite benzylique acide. Mais cette conclusion a besoin de s'appuyer sur d'autres exemples.

L'auteur a remarqué que dans la préparation de l'acide benzylsulfureux, d'après le procédé de M. Böhler, il se forme comme produits secondaires de l'alcool et de l'aldéhyde benzyliques, ainsi qu'un corps bouillant vers 290° , et qui paraît être l'éther benzylique.

Action de la potasse fondue sur le lignite,
par MM. L. SCHINNERER et T. MORAWSKI (1).

Les lignites, traités par la potasse en fusion, fournissent de la pyrocatéchine. La production de cette dernière est due à la présence des matières bitumineuses, car on ne l'observe plus après avoir épuisé préalablement le lignite par de l'éther. Les houilles d'ancienne formation ne sont pas attaquées par la potasse, ou, si elles le sont, elles ne produisent pas de pyrocatéchine.

Combinaisons des alcaloïdes avec les acides de la bile,
par M. W. F. de L'ABBE (1).

M. Malin a montré, en 1868, que la quinine forme avec l'acide cholique un sel très-peu soluble. L'auteur a poursuivi ce sujet en l'étendant à l'action de la bile sur les alcaloïdes en général.

(1) *Deutsche chemische-Gesellschaft*, t. v, p. 185. — 1872, n° 5.

(2) *Neues Jahrbuch für Pharmacie*, t. xlxvii, p. 99. — *Chemisches Centralblatt* [3], t. iii, p. 231.

Les biles de bœuf, de porc et de chien, ainsi que les taurocholate, glycocholate et hyoglycocholate de soude forment avec les solutions des sels de strychnine, brucine, α -quinine, quinidine, cinchonine, vératrine, émétine, des combinaisons pour la plupart très-peu solubles dans l'eau. Les unes résultent d'un remplacement total de la soude par l'alcaloïde; d'autres renferment un excès d'acide de la bile ou de l'alcaloïde.

On obtient des combinaisons à excès d'acide lorsqu'on emploie une solution de cholate de soude neutralisée par l'acide acétique. Les combinaisons produites par la bile de porc ou par l'hyoglycocholate de soude sont presque toujours à excès d'acide.

Les glycocholates de morphine et de strychnine, ainsi que la taurocholate de morphine et l'hyoglycocholate de brucine sont cristallins; la plupart des autres sels de cette nature sont amorphes, résineux et mous. L'acide chlorhydrique étendu dédouble la plupart de ces combinaisons; les hyoglycocholates résistent le plus. L'ammoniaque et les autres bases décomposent plus ou moins complètement les cholates des alcaloïdes.

Tous ces sels, même les moins solubles, celui de quinine, par exemple, se dissolvent dans un excès de bile ou de cholate de soude. Si donc ces sels, peu solubles, se forment dans le foie ou dans les intestins, ils entreront en dissolution à mesure que la bile viendra les rencontrer et seront de nouveau plus aptes à la diffusion, si bien que l'insolubilité relative de ces sels dans l'eau ne les rend pas moins aptes à être assimilés.

Le glycocholate de strychnine, dissous dans un excès de bile, agit un peu moins énergiquement que l'azotate lorsqu'on l'introduit sous la peau d'une grenouille, mais la différence est faible.

Le cholate de quinine est aussi actif que le chlorhydrate.

Les cholates de morphine, de nicotine et de conicine sont aisément solubles.

Recherches sur les bases de l'opium, par M. O. HENSE (1).

Nous avons déjà rendu compte d'une partie de ce travail, ainsi que d'un mémoire antérieur de l'auteur sur ce sujet (2). Nous complétons aujourd'hui ce qui est relatif aux différents alcaloïdes qu'il a fait connaître.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, Suppl., t. VIII, p. 261 à 335. — Janvier 1872.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 73, et t. XVI, p. 344.

PSEUDOMORPHINE : $C^{17}H^{18}AzO^4$. — La préparation de cette base a déjà été indiquée (1). La base précipitée par l'ammoniaque et séchée à l'air renferme H^2O . On obtient un autre hydrate avec $4H^2O$ lorsqu'on précipite le chlorhydrate, en solution étendue, par le sel de Seignette. Traitée par l'acide azotique de 1,06 de densité, elle donne d'abord le nitrate, qui se transforme bientôt en un dérivé nitré se séparant en petits cristaux jaunes, mais qui ne tarde pas lui-même à s'altérer. La pseudomorphine n'est pas modifiée par l'hydrogène naissant.

Tartrate acide : $C^{17}H^{18}AzO^4.C^4H^4O^6 + 6H^2O$. — Petits prismes incolores solubles dans 429 part. d'eau à 18° , beaucoup plus solubles à l'ébullition. On n'a pas pu obtenir le *tartrate neutre*.

Bromhydrate. — Petits prismes blancs très-peu solubles.

Iodhydrate : $C^{17}H^{18}AzO^4HI + H^2O$. — Petits prismes solubles dans 793 part. d'eau à 18° .

Chromate : $2C^{17}H^{18}AzO^4.Cr^2H^2O^7 + 4H^2O$. — Précipité formé de petits prismes jaunes devenant bruns à 80° et se décomposant vers 100° ; insoluble dans l'alcool et soluble dans 1090 part. d'eau à 18° .

LANTHOPINE. — Cette base se trouve dans la portion des alcaloïdes solubles dans la potasse. On la sépare en ajoutant du sel ammoniac à la solution alcaline neutralisée par l'acide chlorhydrique, agitant avec de l'éther, puis la solution étherée avec de l'acide acétique, et neutralisant exactement la solution acétique par l'ammoniaque. La *lanthopine* se dépose après vingt-quatre heures. La liqueur filtrée donne, par un excès d'ammoniaque, un précipité résineux renfermant la *laudanine* et la *cryptopine*.

La *lanthopine* se dissout dans l'acide sulfurique concentré sans coloration. La solution brunit à 150° .

Le *tartrate acide* forme des prismes déliés très-solubles dans l'eau et dans l'alcool.

L'*oxalate acide* forme une masse gélatineuse devenant cristalline, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

LAUDANINE : $C^{20}H^{22}AzO^4$. — Pour la séparer de la *cryptopine* qui l'accompagne, on traite sa solution acétique par un excès de soude étendue. La *cryptopine* se précipite; par l'addition de sel ammoniac à la liqueur filtrée, la *laudanine* se sépare sous la forme d'un précipité devenant cristallin. On redissout ce précipité dans l'acide acétique faible et on le traite par la moitié de son poids d'io-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. VIII, p. 366.

dure de potassium. Il se sépare ainsi de l'iodhydrate de laudanine qu'on décompose de nouveau par l'ammoniaque.

La laudanine se dissout à 18° dans 647 part. d'éther. Elle forme avec la potasse une combinaison insoluble dans un excès d'alcali, et se séparant en petites aiguilles groupées en étoiles.

Chlorhydrate. — Il renferme $6\text{H}^2\text{O}$, qu'il perd complètement à 90°; au delà de 100°, il fond sans perdre de poids. Le *bromhydrate* cristallise avec $2\text{H}^2\text{O}$. Il est soluble dans l'alcool et se dissout à 20° dans 29 part. d'eau.

L'*iodhydrate* renferme H^2O ; il se dissout dans 500 part. d'eau froide et dans beaucoup moins d'eau bouillante. La présence d'iodure ou de chlorure de potassium le rend presque insoluble.

Le *chloroplatinate* a déjà été décrit. Le chloraurate est un précipité amorphe jaune, fusible à 100°, en se décomposant.

Acétate. — Petites aiguilles blanches très-solubles dans l'eau.

Le *sulfate neutre* est incristallisable. Le *sulfate acide* est très-soluble dans l'alcool, mais un excès d'acide le sépare en petits prismes blancs :



L'*oxalate neutre* est très-soluble et incristallisable. L'*oxalate acide*

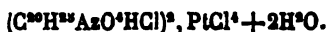


ne se dissout que dans 45^p,7 d'eau froide et se dépose par le refroidissement de sa solution bouillante en prismes groupés concentriques. Il se déshydrate à 90° et fond à 110°.

Le *tartrate acide* se dissout dans 20^p,6 d'eau froide; il cristallise en mamelons blancs renfermant $3\text{H}^2\text{O}$. A 100°, il fond et se déshydrate.

Le *tartrate neutre* est incristallisable.

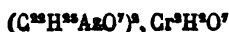
CODAMINE. — Son extraction a déjà été indiquée. Un excès d'alcali produit dans sa solution alcaline un précipité amorphe. Le chlorure ferrique la colore en vert foncé; il en est de même de l'acide nitrique, ce qui la distingue de la laudanine. Sa solution dans l'acide sulfurique est incolore à froid, violette à 150°. La formule donnée antérieurement pour cette base doit être rectifiée. Elle est la même que celle de la laudanine : $\text{C}^{20}\text{H}^{22}\text{AzO}^4$. Ses cristaux sont anhydres. Le *chlorhydrate* est amorphe, ainsi que le *chloraurate* et le *chloroplatinate* :



L'*iodhydrate*, $C^{10}H^{13}AzO^4.HI + 1\frac{1}{2}H^2O$, est une poudre cristalline blanche, soluble dans l'alcool et dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'eau froide.

NARCOTINE. — L'auteur confirme la formule $C^{22}H^{23}AzO^7$ donnée par MM. Matthiessen et Foster. L'acide sulfurique concentré la dissout avec une coloration jaune verdâtre, devenant rouge à chaud. La narcotine est un peu soluble dans l'eau bouillante. Sa solution alcoolique bouillante l'abandonne en beaux prismes. Elle se dissout à 16° dans 166 part. d'éther. La baryte bouillante la dissout en s'y combinant, car elle ne se dépose pas par le refroidissement et n'est pas enlevée par l'éther. Le sel ammoniac la sépare de nouveau. Une ébullition concentrée avec la baryte la dédouble en hydrocotarnine $C^{12}H^{13}AzO^3$ et acide opianique $C^{10}H^{10}O^3$.

L'*oxalate acide* est incristallisable, ainsi que le *tartrate acide*. Le *chromate*



est un précipité jaune, devenant peu à peu cristallin. Le *picrate* est un précipité floconneux, fusible dans l'eau bouillante, en se dissolvant en partie.

PAPAVÉRINE. — Il ne nous reste à décrire que quelques sels de nitropapavérine. Ces sels sont amers et à réaction acide. Ils sont cristallisables.

Le *chlorhydrate de nitropapavérine* $C^{21}H^{22}(AzO^4)AzO^4, HCl + 1\frac{1}{2}H^2O$ est en prismes soyeux, solubles à 16° dans 288 part. d'eau.

Le *chloromercurate* est amorphe et soluble à chaud. Le *chloroplatinate* est cristallin, insoluble et anhydre. Le *chloraure* est floconneux.

Le *bromhydrate* est en prismes peu solubles. L'*iodhydrate* se précipite en lamelles rectangulaires jaunes très-peu solubles à l'ébullition.

L'*azotate* est un peu soluble dans l'eau bouillante, à peu près insoluble à froid. Il est en petits prismes renfermant H^2O .

Le *sulfate neutre* $(C^{21}H^{22}(AzO^4)AzO^4)^2SO^4H^2 + 8H^2O$ est soluble dans l'eau bouillante, très-peu soluble dans l'eau froide.

Le *tartrate acide* est en prismes jaunâtres solubles. Le *picrate* est amorphe.

CRYPTOPINE : $C^{21}H^{23}AzO^5$. — Cette base a été découverte dans les eaux mères du chlorhydrate de thébaine par T. et H. Smith, qui lui avaient assigné la formule $C^{21}H^{23}AzO^5$. On la sépare facilement

de la thébaïne en se fondant sur l'insolubilité de son chlorhydrate dans l'acide chlorhydrique.

La solution de la cryptopine dans l'acide azotique concentré se colore peu à peu en jaune, et il se forme de la *nitrocryptopine*. L'acide sulfurique concentré colore la cryptopine en jaune, puis en violet. La cryptopine est une base forte.

Le *chlorhydrate* a été décrit. Le *chloroplatinate* :



se précipite en fines aiguilles peu colorées, solubles dans l'eau bouillante. Le *chloraurate* cristallise par le refroidissement de sa solution chlorhydrique en mamelons d'un rouge orangé. Le *chloro-mercure* :



s'obtient en mamelons formés de petits prismes ; il est soluble à l'ébullition.

L'*iodhydrate* est en prismes déliés blancs, insolubles dans l'iodure de potassium.

L'*acétate* est très-soluble et cristallise en prismes déliés. Le *sulfate neutre* cristallise difficilement. L'*azotate* cristallise en petits prismes.

Le *chromate acide*, $(C^{11}H^{13}AzO^3)Cr^3H^2O^7$, forme de petits prismes jaunes, solubles à l'ébullition.

L'*oxalate neutre* cristallise en longues aiguilles asbestoïdes très-solubles. Le *sel acide* est une poudre cristalline blanche peu soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'alcool ; il est anhydre. Le *tartrate neutre* est soluble et amorphe ; le *tartrate acide* cristallise en petits prismes peu solubles à froid et renfermant $4H^2O$. Le *picrate* forme un précipité cristallin renfermant H^2O .

NITROCRYPTOPINE : $C^{11}H^{13}(AzO^3)AzO^3$. — Se forme facilement par l'action à 50° de 20 p. d'acide azotique de 1,06 de densité sur 1 p. de cryptopine. Il se sépare des cristaux grenus qu'on décompose par l'ammoniaque. On dissout dans l'acide acétique la base mise en liberté, on décolore par le charbon et on décompose de nouveau par l'ammoniaque à chaud. Il se forme un précipité amorphe qui se transforme bientôt en petits prismes.

La *nitrocryptopine* cristallise dans l'alcool bouillant en tables ou en prismes d'un jaune pâle. Son meilleur dissolvant est le chloroforme.

L'acide sulfurique colore la nitrocryptopine en rouge de sang et la dissout avec une coloration violette et finalement brune.

La nitrocryptopine est insoluble dans l'eau froide et dans la potasse, un peu soluble dans l'ammoniaque. Elle fond à 185°.

Le *chlorhydrate*, $C^{21}H^{22}(AzO^3)AzO^3$, $HCl + 3H^2O$, s'obtient en prismes déliés, d'un jaune pâle; sa solution aqueuse bouillante l'abandonne à l'état gélatineux. Il est neutre et amer; il perd facilement son eau. Le *chloroplatinate* est une poudre cristalline jaune, peu soluble à l'ébullition et renfermant $10H^2O$.

Le *chloromercurate* est amorphe et peu soluble. L'*iodhydrate* est en cristaux grenus solubles dans l'eau, insolubles en présence d'iodure de potassium.

L'*azotate* est un peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'acide nitrique faible; il est gélatineux ou en prismes déliés.

Chromate. — Petits prismes jaunes peu solubles.

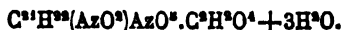
Picrate. — Précipité gélatineux devenant cristallin.

Acétate. — Petits prismes solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Oxalate neutre. — Soluble dans 148 p. d'eau froide; il se dépose de sa solution alcoolique bouillante en petits prismes jaunes :



Oxalate acide. — Prismes minces, d'un jaune pâle, renfermant



Il se déshydrate à 115° et se décompose à 125°.

Tartrate acide. — Soluble, gélatineux ou en petits prismes jaunes.

Sulfate neutre. — D'abord gélatineux, puis cristallin, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

PROTOPINE. — On la sépare de la cryptopine, avec laquelle elle se précipite à l'état de chlorhydrate, en dissolvant ce sel dans l'acide oxalique; elle reste dans les eaux mères du bioxalate de cryptopine. On précipite ces eaux mères par l'ammoniaque, on dissout la base dans l'éther, puis on la transforme de nouveau en chlorhydrate. Ce sel est dense et grenu, tandis que celui de cryptopine est léger, et l'on sépare facilement par lévigation les petites quantités de ce sel qui restent mélangées au premier.

La protopine, mise en liberté par l'ammoniaque, forme une poudre cristalline blanche insoluble dans l'eau, un peu soluble à l'ébullition dans l'alcool, la benzine et l'acétone, plus soluble dans le chloroforme; l'éther l'enlève assez facilement à ses solutions préci-

pitées par l'ammoniaque. L'éther l'abandonne en agrégations sphériques de petits prismes, tandis qu'il abandonne la cryptopine en petits rhomboédres.

La protopine est insoluble dans les alcalis, un peu soluble dans l'ammoniaque. Le chlorure ferrique ne la colore pas. L'acide sulfurique la colore d'abord en jaune, puis en rouge; en présence de sel ferrique, la coloration est violette.

La protopine fond à 202° , mais non sans se décomposer. Elle renferme $C^{21}H^{19}AzO^5$. Elle neutralise les acides; ses sels ne sont pas gélatineux comme ceux de cryptopine. Le *chloroplatinate* est peu soluble. Le *tartrate* et l'*oxalate acides* sont en petits prismes blancs peu solubles à froid. Le *sulfate* cristallise en aiguilles blanches.

LAUDANOSINE. — Elle se sépare facilement des bases précédentes par l'action de l'éther dans lequel elle est très-soluble; on la purifie en la transformant en iodhydrate. L'ammoniaque la sépare en flocons cristallins blancs; la benzine bouillante l'abandonne en belles aiguilles. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'acétone et le chloroforme. Elle se dissout à 16° dans $19^{\circ},3$ d'éther. Les alcalis ne la dissolvent pas. Elle fond à 89° et commence à se décomposer à 110° . Le chlorure ferrique ne la colore pas. L'acide azotique faible la transforme en une nouvelle base cristallisable. L'acide sulfurique la dissout avec une coloration rose, devenant violette vers 150° .

La laudanosine renferme $C^{21}H^{17}AzO^4$ et diffère donc de la laudanine par CH^2 en plus. Elle est anhydre. Ses sels sont amers et plus solubles que ceux de laudanine. Le *chlorhydrate* est neutre et incristallisable.

Le *chloroplatinate* est un précipité amorphe, fusible dans l'eau bouillante.

L'*iodhydrate* forme de petits prismes peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'alcool. Il renferme $1/2H^2O$.

L'*oxalate neutre* est amorphe; le *sel acide* est en prismes; tous deux sont très-solubles; le dernier renferme $3H^2O$.

HYDROCOTARNINE. — Nous avons déjà indiqué les principales propriétés de cette base, qui résulte du dédoublement de la narcotine. Son *chloroplatinate* est un précipité jaune devenant peu à peu cristallin; il est anhydre. Le *chloraurate* s'obtient en lamelles rhomboïdales. L'*iodhydrate* forme des prismes courts et jaunâtres, solubles dans $50^{\circ},6$ d'eau à 18° . Il est anhydre. Le *picrate* est cristallin et peu soluble.

L'auteur termine par une récapitulation générale des alcaloïdes de l'opium. Il les classe par groupes, suivant l'action de l'acide sulfurique.

I. *Groupe de la morphine* : α (coloration vert foncé). Morphine, codéine, pseudomorphine. β (coloration rouge violet). Laudanine, codamine, laudanosine.

II. *Groupe de la thébaïne* : Thébaïne, cryptopine, protopine (vert sale ou vert brun).

III. *Groupe de la papavérine* : Papavérine (violet foncé); narcéine, lanthopine (brun foncé).

IV. *Groupe de la narcotine* : Narcotine, hydrocotarnine (rouge violet).

**Sur les alcaloïdes des graines de cévadille,
par M. Ferd. WEIGELIN (1).**

Outre la vératrine, l'auteur a rencontré dans les graines de cévadille (*Veratrum sabadilla*) la *sabadilline* déjà signalée par Couërbe et un nouvel alcaloïde intermédiaire entre les deux précédents, la *sabatrine*. Les graines broyées furent épuisées par de l'eau acidulée d'acide sulfurique et bouillante; la décoction fut, après concentration, additionnée d'alcool pour précipiter les parties mucilagineuses. Après vingt-quatre heures de repos et décantation, on sépara de nouveau l'alcool par distillation, puis on précipita la liqueur filtrée par l'ammoniaque, à l'ébullition. On obtint ainsi un précipité grenu jaunâtre. Pour le débarrasser de la vératrine, il fut dissous dans l'éther, qui abandonna par l'évaporation une résine rougeâtre se transformant en une poudre blanche par une série de dissolutions dans l'alcool et de précipitations par l'eau.

La solution ammoniacale filtrée renferme la *sabatrine*, qu'on lui enlève par agitation avec de l'alcool amylique, distillant, reprenant par l'alcool le résidu noirâtre, décolorant la solution additionnée de son volume d'eau par du noir animal, filtrant, distillant l'alcool et ajoutant de l'ammoniaque au résidu aqueux. Le produit ainsi obtenu est une résine qui fut reprise par l'éther. La *sabatrine* s'y dissout, tandis qu'il reste une matière qui est la *sabadilline* impure.

La *sabadilline* a pu être obtenue cristallisée dans la benzine,

(1) *Neues Jahrbuch für Pharmacie*, t. XXXVII, p. 94. — *Chemisches Centralblatt*, 1872, p. 229.

mais non dans l'alcool ou dans l'eau ; elle n'est pas tout à fait insoluble dans l'éther. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge.

L'ammoniaque ne la précipite pas de ses dissolutions. La benzine, l'alcool amylique l'enlèvent à ses solutions acides ou alcalines. La solution aqueuse de sabadilline ne produit aucune réaction avec le bichromate, le sulfocyanate, le ferrocyanure et l'iodure de potassium, pas plus qu'avec le chlorure de platine, l'acide picrique ou le phosphate de soude.

La sabadilline n'est ni sternutatoire, ni vomitive ; elle accélère les battements du cœur. Les expériences physiologiques antérieures avaient été faites avec un produit mélangé de vératrine.

Cet alcaloïde renferme $C^{11}H^{16}Az^2O^{11}$. Son *chloraurate*,

$C^{11}H^{16}Az^2O^{11}H^2Cl^2 + Au^2Cl^6$ ($C=12$; $O=16$),
est amorphe.

Le *chlorhydrate* est gommeux, incolore, ainsi que le *sulfate*.

La sabatrine, qui se rencontre dans la sabadilline du commerce, et qui peut en être extraite par l'éther, renferme $C^{11}H^{16}Az^2O^{17}$. Ses réactions sont les mêmes que celles de la sabadilline, ainsi que son action physiologique. Elle forme deux *chloraurates* :

$C^{11}H^{16}Az^2O^{17}, H^2Cl^2 + Au^2Cl^6$ et $5C^{11}H^{16}Az^2O^{17}, H^2Cl^2 11 + Au^2Cl^6$.

Le premier est amorphe ; le second devient peu à peu cristallin. Le chlorhydrate et le sulfate ressemblent à ceux de la sabadilline.

La vératrine du commerce renferme toujours de la sabadilline et de la sabatrine.

D'après l'auteur, la vératrine a pour formule : $C^{52}H^{80}Az^2O^{16}$; elle renferme donc moins d'azote qu'on ne l'a admis jusqu'à présent.

CHIMIE VÉGÉTALE.

Modifications que subit l'acide nitreux au contact du sol,
par M. CHARRIERE (1).

L'auteur a fait deux séries d'expériences, dans lesquelles des solutions de nitrites alcalins étaient mises en contact avec le sol arable dans deux conditions différentes.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXII, p. 1480.

Dans le premier système, le contact était intermittent et restreint, comme cela arrive d'ordinaire lorsque la pluie tombe sur le sol.

Dans le deuxième système, au contraire, l'immersion était complète et continue, comme dans un terrain noyé où l'écoulement des eaux reste au-dessous de leur apport.

Premier système. — On répandait des solutions titrées de nitrites en volume déterminé, sous forme de pluie, à la surface de sols artificiels, formés de terres privées par des lavages de toutes traces de nitrates ou de nitrites. Ces terres étaient disposées, en poids connus, par couches d'épaisseur uniforme, dans de grands cristallisoirs en verre.

Lorsque la surface était convenablement humectée, on laissait la terre se dessécher, puis on l'arrosait de nouveau et ainsi de suite jusqu'à épuisement de la dose consacrée à cette expérience.

Les dosages ont accusé des doses assez fortes d'acide nitrique, quoiqu'on n'eût versé à leur surface que de l'acide nitreux privé d'acide nitrique. La somme d'acide nitreux et d'acide nitrique dépasse de beaucoup ce que la première mise d'acide nitreux peut fournir; dès lors, il est permis de penser que les actions simultanées de l'acide nitreux, de l'ammoniaque, des matières organiques et des agents atmosphériques produisent autre chose que la sur-oxydation simple de l'acide nitreux.

Deuxième système. — On a fait filtrer d'une manière continue une solution de nitrite alcalin, contenant 7^{mmc},20 d'acide nitreux par litre, sur 500 grammes de terre bien lavée à l'avance. Les expériences duraient plusieurs mois. L'une d'elles, commencée le 6 avril, a été arrêtée le 16 juillet 1870. Lorsqu'on arrêta l'opération, la filtration était devenue presque insensible. On avait versé 2750^{cc} de liquide, elle avait rendu 1480^{cc},50. Le liquide versé contenait 19^{mmc} d'acide nitreux.

Le premier lot de liquide, recueilli le 12 avril, avait une teneur en acide nitreux supérieure à celle de la liqueur primitive. Dans le deuxième lot, au contraire, la teneur s'était abaissée au-dessous de celle de la liqueur versée. Aucun des lots suivants n'en contenait trace. Les quantités d'acide nitrique trouvées dans les premiers lots étaient considérables, elles ont été en diminuant jusqu'au 11^e lot. A partir du 12^e lot (le 19 mai), l'acide nitrique avait entièrement disparu.

Les 1480^{cc},5 de liquide recueillis n'ont fourni qu'une quantité d'acide nitrique et nitreux correspondant à 7^{mmc},101 d'acide ni-

treux. La terre essayée ne renfermait pas d'acide nitreux, et le dosage de l'acide nitrique a donné 3^{me},20, correspondant à 2^{me},580 d'acide nitreux. De sorte qu'en résumé, on n'a retrouvé, soit dans le liquide filtré, soit dans la terre égouttée, que l'équivalent de 9^{me},681 d'acide nitreux, c'est-à-dire à peu près la moitié de la quantité versée. Le reste avait disparu.

**Recherches sur le rôle des matières organiques du sol
dans les phénomènes de la nutrition des végétaux,
par M. L. GRANDEAU (1).**

Le point de départ de ces recherches est l'analyse des terres noires de Russie dont la fécondité est extrême. Elles doivent leur couleur et probablement leur fertilité à une combinaison particulière de matières organiques avec la silice, l'acide phosphorique, le fer, la chaux, la magnésie. Cette substance complexe n'est enlevée à la terre dans son état naturel ni par l'eau, ni par les solutions acides ou alcalines, à moins qu'on n'ait préalablement détruit la combinaison calcaire dans laquelle elle est engagée. Pour atteindre ce but, on met la terre en contact avec une solution acide faible, on la lave à l'eau et on l'épuise avec de l'eau ammoniacale. La solution brune évaporée à sec donne un résidu noir, brillant, soluble dans les alcalis. Ce charbon calciné fournit de 2 à 60 pour 100 de son poids de cendres; ces cendres contiennent des phosphates divers et du silicate de fer contenant un peu de silicate de chaux. La terre de Russie donne par kilogramme 42 grammes de cette matière noire laissant 21 grammes de cendres.

L'auteur conclut de ses analyses qu'il y a un rapport étroit entre la fertilité d'une terre et sa richesse en matières solubles dans l'ammoniaque. Il pense que le carbonate d'ammoniaque doit être le véritable agent naturel de la dissolution dans le sol du fer, de l'acide phosphorique, de la silice, de la chaux et de la magnésie.

Le fumier de ferme, traité comme la terre, donne des solutions comparables à la solution ammoniacale de la terre noire.

La solution noire extraite du sol a été soumise à l'action d'un dialyseur: 85 pour 100 du poids primitif des éléments minéraux ont traversé la membrane poreuse, tandis que les matières organiques sont restées dans le dialyseur. L'auteur en conclut que les éléments minéraux sont à un état assimilable pour les végétaux,

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 988. — 1872.

tandis que la matière organique de l'humus n'est point absorbée, mais reste dans le sol et doit être considérée comme le véhicule des aliments minéraux.

**Sur l'assimilation des phosphates,
par M. FERPELAIN (1).**

L'auteur a cherché à déterminer quelles sont les meilleures conditions d'absorption de l'acide phosphorique par les plantes. Ses expériences ont été faites avec du blé de l'Himalaya sur des sols artificiels. Il a trouvé que c'est le phosphate de potasse qui donne la meilleure récolte; ensuite vient le phosphate de chaux. Le phosphate de fer est celui qui s'assimile le moins facilement. Ces expériences établissent que l'assimilation des phosphates est en rapport avec leur solubilité. Elles sont en contradiction avec celles de Lewitzky (2), qui avait tiré des siennes les conclusions suivantes :

1° C'est le phosphate de fer qui fournit aux plantes leur acide phosphorique. Le phosphate d'alumine leur en cède également.

2° Le phosphate de chaux n'est pas directement nutritif; il n'agit qu'après s'être transformé en phosphates de fer ou d'alumine.

CHIMIE APPLIQUÉE:

**Dosage du sulfure de calcium dans le charbon d'os,
par M. C. FAALBERG (3).**

Le noir animal des os renferme en général du sulfure de calcium. L'auteur en opère le dosage en se servant de l'appareil décrit par M. Fresenius (4).

Dosage du fer dans les scories des hauts fourneaux (5).

Il peut être utile de connaître la quantité de fer qui passe dans les scories des hauts fourneaux, pour pouvoir modifier la marche de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 477. — 1872, n° 10.

(2) *Idem*, t. iv, p. 935.

(3) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. x, p. 329.

(4) *Bulletin de la Société chimique*, t. xvi, p. 91.

(5) *Chemisches Centralblatt* [3], t. iii, p. 304.

l'opération, si cette quantité de fer était un peu considérable. La difficulté consiste dans l'attaque de ces scories, qui ne peut pas toujours être effectuée par les acides, surtout si ces scories ont une structure cristalline. Les parties vitreuses sont assez facilement attaquées par l'acide chlorhydrique chaud, après pulvérisation, en fournissant de la silice gélatineuse, mais les parties cristallines sont à peine attaquées. L'acide fluorhydrique attaquerait bien le tout, mais l'auteur ne regarde pas l'emploi de cet acide comme bien pratique. Il préfère attaquer la scorie par trois fois son poids de fluorure d'ammonium dans un creuset de platine, ce réactif étant facile à préparer et à conserver. On chauffe d'abord le creuset au bain-marie en ajoutant de temps à autre de l'acide sulfurique, jusqu'à ce que toute ébullition ait cessé, puis au bain de sable jusqu'à expulsion de tout l'acide sulfurique en excès. Après le refroidissement on lave la masse à l'eau et l'on dose le fer dans la liqueur filtrée par le permanganate de potasse, après réduction par le zinc.

Remarques sur l'hydrate de chloral du commerce,
par M. Rob. FAITHORNE (1).

L'hydrate de chloral, fondu sur le porte-objet du microscope, se concrète par le refroidissement en tables rhombiques et, principalement, en aiguilles groupées en faisceaux. Chauffé sur la lampe à alcool, il ne prend pas feu, ce qui a lieu avec l'alcoolate. Sa solution aqueuse précipite le sous-nitrate de plomb. Lorsqu'on agite de l'hydrate de chloral, on obtient une solution limpide.

L'hydrate de chloral produit un abaissement notable de température par son mélange avec de l'acide sulfurique.

L'hydrate de chloral dissout la morphine, la quinine, la cinchonine, la strychnine, la vératrine, l'aconitine et l'atropine.

Il dissout également le phénol et augmente sa solubilité dans l'eau; l'odeur du phénol se trouve ainsi beaucoup diminuée.

En mélangeant de l'hydrate de chloral avec de la glycérine, il se forme, après quelques heures, une substance cristallisée.

Il dissout à chaud l'acide benzoïque et l'abandonne en cristaux brillants par le refroidissement.

Lorsqu'on ajoute à chaud de l'acide azotique à de l'hydrate de chloral mélangé de bichromate de potasse, on obtient peu à peu une coloration bleue; cette coloration passe au rouge par l'addition

(1) *Neues Jahrbuch für Pharmacie*, t. xxxvii, p. 100.

d'ammoniaque. La soude caustique, ajoutée au même mélange, le colore en vert clair, la potasse en bleu.

Action de la lumière sur l'huile d'olive,

par **M. L. MOSCHINI** (1).

L'huile d'olive, exposée à la lumière du soleil pendant un mois, est entièrement décolorée. Sa densité n'en est pas modifiée. L'huile ainsi décolorée ne se colore plus en vert, mais en jaune rouge, lorsqu'on la traite par de l'acide sulfurique de 1,63 de densité. Avec l'acide azotique ou la soude, elle devient blanchâtre, et non verte ou jaune clair. Ces réactifs ne peuvent donc plus servir à la caractériser.

Après un mois d'insolation, l'huile d'olive continue à être concrétée par les vapeurs nitreuses; mais cette propriété disparaît si l'insolation est prolongée, en vases ouverts, pendant deux ou trois mois. L'huile insolée est acide et contracte une odeur et une saveur rances; elle dissout le rouge d'aniline, comme le font certaines huiles falsifiées.

Régénération du noir animal employé dans la fabrication du sucre, par **MM. H. EISFELDT** et **C. THUMB** (2).

La méthode des auteurs consiste à supprimer la calcination habituelle du noir animal pour la remplacer par l'action de l'ammoniaque, dans un appareil spécial, breveté en Bavière. Le charbon revivifié par ce procédé est beaucoup plus actif que lorsqu'on emploie la calcination. Il n'y a d'autre perte d'ammoniaque que celle qui résulte de l'imperfection dans les fermetures de l'appareil.

Sur l'extraction des huiles par le sulfure de carbone,

par **M. F. FISCHER** (3).

On a fait à ce procédé le double reproche d'être insalubre et de laisser des résidus inutilisables. L'auteur ne trouve pas que ces objections soient fondées; depuis sept ans qu'il emploie ce procédé, il ne lui a reconnu que des avantages sur le procédé par expression. Il existe en Allemagne cinq fabriques qui l'exploitent, notamment celle de Gottschald, qui traite annuellement 30 000 quintaux de

(1) *Chemisches Centralblatt* [3], t. II, p. 269.

(2) *Polytechnisches Centralblatt*, t. XXVI, p. 325.

(3) *Deutsche Industriezeitung*, 1872, p. 108 et 127.

graines oléagineuses, et qui fournit des produits bien supérieurs à ceux des autres établissements. Les résidus en sont très-demandés. Les ouvriers n'y sont nullement incommodés, et cela ne peut arriver que dans des fabriques où les moyens de condensation sont imparfaits.

La perte de sulfure de carbone s'élève en moyenne à 1/2 kilogr. pour un traitement de 100 kilogr. de graines. Cette perte ne résulte pas seulement d'une volatilisation, mais aussi d'une décomposition résultant de la haute pression et de la présence de métaux. Le cuivre est ainsi mis hors de service après quelques années, tandis que les appareils de fer n'éprouvent que peu de détérioration et doivent être préférés.

Coton minéral, par M. Colemann SELLERS (1).

Ce produit s'obtient par l'insufflation d'un jet de vapeur dans des scories en fusion, qui se trouvent ainsi étirées en fils très-déliés, de 2 à 3 pieds de longueur. Ces fils sont blancs, un peu élastiques, et offrent, en masses compactes, l'apparence du coton. La très-faible conductibilité de cette matière pour la chaleur permettra sans doute de l'employer comme enveloppe pour protéger les chaudières et les tuyaux à vapeur contre le refroidissement. Des expériences ont été entreprises dans ce but.

Sur l'acide benzoïque contenu dans les eaux de condensation du gaz, par M. H. REINSCH (2).

Le carbonate d'ammoniaque contenu dans les eaux de condensation du gaz est complètement décomposé par la digestion avec du gypse à 50°; il se dégage de l'acide carbonique, et l'on obtient une solution de sulfate d'ammoniaque ayant une forte odeur de goudron. Si l'on évapore à basse température et qu'on chauffe ensuite le résidu sec dans une capsule de porcelaine recouverte d'une plaque de mica, celle-ci se recouvre d'une couche d'aiguilles brillantes qui ne sont autre chose que de l'acide benzoïque. La masse saline qui reste est recouverte d'efflorescences formées de chlorhydrate et de sulfate d'ammoniaque. Si on la reprend par l'eau et si l'on filtre, on recueille sur le filtre une couleur d'aniline d'un brun rouge. Ces faits pourront peut-être trouver une application.

(1) *Journal of the Franklin Institute*, 1871, p. 361.

(2) *Neues Jahrbuch für Pharmacie*, t. XXXVII, p. 85.

Conservation de la bière, par M. Oec. KNAB (1).

Différents auteurs ont recommandé le chauffage de la bière comme moyen de conservation dans les traversées sur mer. L'auteur a entrepris une série d'expériences à cet égard. De la bière de mars fut mise dans six bouteilles à champagne, qui furent fermées avec de bons bouchons recouverts de paraffine. Chaque bouteille contenait un petit manomètre. Trois de ces bouteilles, A¹, A² et A³, hermétiquement closes, furent chauffées pendant trente minutes à 48°. Le bouchon de l'une des bouteilles fut chassé, mais on le remit, et plus tard, à l'analyse, il en résulta une petite quantité d'acide acétique provenant de la rentrée de l'air.

Les trois autres bouteilles, B¹, B² et B³, furent conservées dans un local où la température variait de 10 à 20°, en même temps que les bouteilles A. L'un des bouchons sauta après quinze jours. De l'examen des manomètres, il résulte que dans les premiers quinze jours il ne s'établit aucune fermentation dans les bouteilles qui avaient été chauffées; ce n'est qu'après ce temps qu'elle commença à s'accroître. Dans les bouteilles non chauffées, au contraire, la fermentation fut très-active dès le troisième jour. Toutes ces bières furent ensuite analysées.

	Alcool.	Extrait.	Sucre.	Dextrine.	Acide acétique.	Acide lactique.
A ¹ (Après 1 mois et 25 jours).	3,784	6,945	1,447	3,6729	"	0,360
A ² (Après 2 mois)	3,912	6,833	1,323	3,9114	"	0,1604
A ³ (Après 1 mois et 25 jours).	3,689	7,024	1,548	3,9169	0,012	0,288
B ¹ (Après 18 jours)	4,068	6,823	1,330	3,9504	"	0,2664
B ² (Après 1 mois et 25 jours).	4,480	6,645	1,205	3,7323	"	0,540
B ³ (Après 2 mois)	3,940	6,304	1,108	2,7994	0,072	0,504
C (Bière conservée dans la cave)	4,276	6,536	1,107	3,5721	"	0,182

Ces expériences montrent, par la moindre teneur en alcool et en acide lactique, que la fermentation secondaire dans les bouteilles a été entravée par le chauffage à 48°. Quant au goût de la bière chauffée, il est bien supérieur à celui de la bière conservée en bouteilles sans avoir subi ce traitement; il ne le cédait en rien à celui de la même bière conservée dans la glacière.

La température de 48° rend bien la bière momentanément insipide, car elle ne contient plus d'acide carbonique en dissolution;

(1) *Chemisches Centralblatt* [3], t. III, p. 270.

mais elle reprend sa saveur normale après un temps plus ou moins long, lorsque la fermentation s'établit de nouveau: ce qui a lieu en général après dix-huit à vingt et un jours.

Revue des brevets anglais.

2430. — *Coton-poudre*. E. C. NICHOLSON et A. P. PRICE, 15 septembre 1871.

Les inventeurs proposent d'ajouter au coton-poudre, soit à l'état pâteux, soit à l'état humide, certaines substances en solutions ou en poudre très-fines, capables d'indiquer la présence d'un acide lors de sa décomposition, soit par le changement ou par la différence de leurs couleurs primitives.

2440. — *Durcissement du caoutchouc*. G. T. CHAPMAN, 16 septembre 1871.

La patente se rapporte à la fabrication d'objets d'ornementation en caoutchouc. On dissout celui-ci dans un de ses dissolvants ordinaires, on l'étend sur la surface de l'objet, puis, sans ajouter de soufre, on dessèche à 150-200°.

2444. — *Encre à écrire ou à imprimer*. H. N. NISSEN, 16 septembre 1871.

A une bonne encre quelconque on ajoute une solution de ferrocyanure de potassium. Toute tentative pour faire disparaître l'écriture, avec l'acide oxalique ou d'autres agents chimiques, amène alors la production de bleu de Prusse.

2450. — *Dépôt de cuivre sur le fer*. W. H. MAITLAND, 16 septembre 1871.

Le dépôt se fait par électrolyse. Pour préparer le bain, on fond 56 livres de potasse, 70 livres de matières animales azotées et 10 livres de planures de cuivre. Après le refroidissement, on pulvérise la masse fondue et on la reprend par l'eau de manière à produire 100 livres de solution.

2468. — *Papier pour billets de banque*. J. S. LEWIS, 19 sept. 1871.

Le papier destiné aux billets est imprégné d'une solution faible de nitrate d'argent, séché dans l'obscurité, puis exposé à la lumière. Lorsqu'il a atteint la nuance désirée, on le lave à l'hyposulfite de

soude, puis à grande eau. Veut-on produire des dessins dans le papier, on recouvre celui-ci d'un modèle en carton, pendant son exposition au soleil.

2517. — *Fabrication du fer*. A. PARKES, 23 septembre 1871.

Cette spécification provisoire indique l'addition du nickel, du cuivre ou des alliages de ces métaux à du fer décarburé dans un convertisseur Bessemer, un four Siemens ou un fourneau à puddlage.

2541. — *Production d'asphalte*. A. BRESSON, 27 septembre 1871.

L'invention consiste à dissoudre le bitume dans un dissolvant volatil, et à forcer cette solution à pénétrer les calcaires (carbonate de chaux).

2557. — *Production d'acide carbonique*. J. YOUNG, 28 septembre 1871.

L'acide carbonique est produit par la décomposition du bicarbonate de soude dissous dans l'eau et maintenu à l'ébullition, ou au moyen d'un jet de vapeur barbotant dans ladite solution.

2558. — *Fabrication du carbonate de soude*. J. YOUNG, 28 septembre 1871.

Le procédé décrit dans cette patente consiste à faire réagir dans un vase imperméable à l'air, sur du chlorure de sodium, de l'ammoniaque en solution, puis à faire arriver dans le mélange un courant d'acide carbonique; il se produit ainsi du bicarbonate de soude et du chlorhydrate d'ammoniaque.

2599. — *Gaz d'éclairage*. W. R. LAKE, 2 octobre 1871.

Les matières produisant le gaz sont chauffées dans des cornues horizontales. Le gaz, avant d'être soumis aux différents procédés d'épuration, est dirigé à travers des cornues renfermant des fragments de briques chauffées au rouge blanc.

2609. — *Utilisation des eaux du gaz*. T. BALL, 5 octobre 1871.

On mélange les eaux ammoniacales avec du coke, du tan épuisé, de l'argile desséché, ou toute autre matière absorbante, puis on les neutralise par l'acide sulfurique.

2623. — *Dépôt métallique*. E. E. DE LOBSTEIN, 4 octobre 1871.

Le dépôt se fait par électrolyse; le bain métallique est chauffé pendant l'opération, et est moins concentré que d'habitude. Pour les bains alcalins, c'est toujours la soude caustique qui est employée; pour les bains acides, un acide quelconque.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 17 MAI 1872.*Présidence de M. Schützenberger.*

M. PISANI, au nom de M. le comte de LA TOUR DU PIN et au sien, fait hommage à la Société d'une traduction de l'ouvrage de M. de Kobell sur la *Détermination des minéraux*. Il expose le plan de l'ouvrage, la classification adoptée, ainsi que quelques méthodes analytiques rapides et quelques appareils qui s'y trouvent décrits, notamment la balance à traction pour les densités et l'électroscope à poil de chamois.

M. GRIMAUX expose ses recherches sur le tétrachlorure de naphthaline. Le composé $C^{10}H^4Cl^2(O^2)^2$, obtenu déjà en chauffant le tétrachlorure de naphthaline avec de l'eau à 200° , se produit également par l'ébullition avec de l'eau et de l'oxyde de plomb. M. Grimaux a préparé le diacétate et le dibenzoate correspondants.

M. MAUMENÉ fait connaître, pour prendre date, quelques faits relatifs au sucre inverti. Pour produire l'inversion du sucre par l'eau seule, il faut vingt-huit heures pour l'amener à avoir un pouvoir rotatoire nul ; il renferme alors les trois produits qu'il a signalés précédemment. Le sucre seul chauffé en vase clos finit par se liquéfier après vingt-huit à trente jours, et après refroidissement il ressemble au sucre d'orge. Si on le chauffe à 153° , il se produit un résidu noir où domine le caramélin $C^{12}H^4O^4$. Ces faits montrent que, dans la fabrication du sucre, il faut éviter tout chauffage, avec ou sans eau, à une température dépassant 75° .

M. TOMMASI présente à la Société une photographie de l'éruption du Vésuve et des échantillons de cendres provenant de cette éruption.

MM. MÉGEVAND et G. DAREMBERG ont étudié l'action de la digitaline cristallisée sur les combustions et la diurèse. Sous l'influence de $1/3$ de milligr. de cette solution, l'urée a diminué de

30 p. 100, et la quantité d'urine rendue en vingt-quatre heures a augmenté de 25 p. 100.

M. FRIEDEL cite quelques expériences relatives à l'isomorphisme entre le nitrate de soude et le spath calcaire. Ces deux substances cristallisent en rhomboèdres très-voisins. De Senarmont avait déjà observé que le nitrate de soude cristallise sur le spath en arêtes s'orientant parallèlement entre elles. On a conclu de ce fait à l'isomorphisme des deux composés. La même analogie de forme existe entre le nitrate de potasse et l'aragonite, et M. G. Rose a montré que les cristaux de nître se déposent aussi régulièrement sur ceux d'aragonite. D'après les faits observés par MM. Lecoq de Boisbaudran et Gerisez, s'il y a réellement isomorphisme, le spath et l'aragonite doivent déterminer la cristallisation du nitrate de soude ou du nitrate de potasse. Les expériences qu'a faites M. Friedel à cet égard montrent qu'il n'en est pas ainsi. L'aragonite n'a jamais déterminé la cristallisation du nitrate de potasse. Les expériences avec le nitrate de soude sont plus délicates à cause de la difficulté de maintenir des solutions sursaturées de ce sel; mais elles paraissent conduire à la même conclusion.

M. BOUIS rappelle une réaction qu'on a recommandée pour distinguer le kirsch naturel de celui, quelquefois très-dangereux, préparé avec l'eau de laurier-cerise. Cette réaction consiste dans l'emploi de la teinture de gayac, qui colore le kirsch naturel en bleu, et non le kirsch artificiel. La coloration bleue est due à la présence de traces de cuivre, provenant de la distillation dans les alambics de cuivre, et que l'on rencontre dans presque tous les échantillons. M. Bouis présente quelques expériences pour démontrer ce fait. La teinture de gayac en présence d'acide cyanhydrique est donc le meilleur réactif du cuivre.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Mémoire sur une nouvelle série de composés platiniques, par M. SCHUTZENBERGER, avec la collaboration de M. FONTAINE (1^{re} partie) (1).

Exposé des principaux faits étudiés dans ce Mémoire. — Le pla-

(1) L'étude de ces composés, découverts en 1870 par M. Schützenberger, a été poursuivie depuis en collaboration avec M. Fontaine.

tine est attaqué à chaud (vers 300°) par le perchlorure de phosphore. Il se forme un corps brun rougeâtre. Cette réaction intéressante, indiquée par M. E. Baudrimont dans sa thèse pour le doctorat ès sciences, est le point de départ des recherches qui font l'objet de ce Mémoire. D'après M. Baudrimont, le produit formé ainsi est amorphe, volatil à une température élevée. Sa composition conduirait à le faire considérer comme une combinaison de perchlorure de phosphore et de tétrachlorure de platine; pendant la réaction il se dégagerait en abondance du protochlorure de phosphore; enfin le produit se dissoudrait dans l'eau en donnant de l'acide phosphorique et du tétrachlorure de platine.

L'étude des composés résultant de l'action de l'oxyde de carbone sur le sous-chlorure de platine, composés qui, comme on le sait, répondent aux deux formules CO.PtCl^2 ($\text{Pt}=197$) et $\text{C}^2\text{O}^3.\text{PtCl}^2$, m'a fait supposer que le protochlorure de phosphore diatomique, comme l'oxyde de carbone, devrait pouvoir, comme ce dernier, s'unir à PtCl^2 en une ou deux proportions, pour donner $\text{PhCl}^3.\text{PtCl}^2$ et $\text{Ph}^2\text{Cl}^6.\text{PtCl}^2$. J'ai pensé, d'après cette analogie, que M. Baudrimont n'avait pas eu entre les mains un produit défini, et qu'il avait ainsi été amené à méconnaître la constitution du corps obtenu dans la réaction du perchlorure de phosphore sur le platine, ainsi que les conséquences variées qui découlent naturellement de celle que je lui attribuais par analogie.

Les expériences dont je donnerai plus loin les détails confirment pleinement ces prévisions. Pour ne pas compliquer l'exposé sommaire des faits, je me borne ici à donner les résultats obtenus.

1° En se plaçant dans des conditions convenables, on prépare facilement avec le perchlorure de phosphore et le platine un composé bien défini, cristallisé en belles aiguilles jaune rougeâtre, ayant pour formule PhCl^3Pt , ou plutôt $\text{PhCl}^3\text{PtCl}^2$.

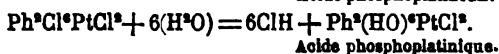
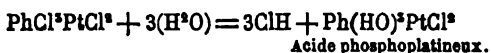
Le platine et le perchlorure de phosphore se combinent sans production aucune de protochlorure de phosphore, et dans le rapport de 197 de platine pour 208,5 de perchlorure.

La combinaison $\text{PhCl}^3\text{PtCl}^2$ (chlorure phosphoplatineux) s'unit directement à une nouvelle molécule de protochlorure de phosphore et fournit un corps cristallisable jaune citron bien défini, dont la composition est représentée par la formule

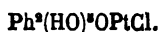


Les deux composés $\text{PhCl}^3\text{PtCl}^3$ et $\text{Ph}^3\text{Cl}^3\text{PtCl}^3$ sont les points de départ d'une série de réactions intéressantes.

2° L'eau les attaque rapidement avec production d'acide chlorhydrique et d'acides polybasiques formés par substitution de HO au Cl du trichlorure de phosphore. Les réactions s'expriment nettement par les deux équations :

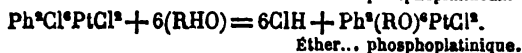
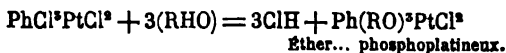


Les solutions de ces acides sont jaunes, ce qui a fait penser à M. Baudrimont qu'il se produisait du tétrachlorure de platine. L'acide phosphoplatineux $\text{Ph}^2(\text{HO})^3\text{PtCl}^3$ perd très-facilement une molécule d'acide chlorhydrique, et se convertit en un acide de la formule

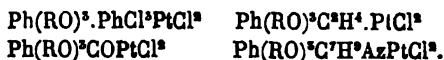


3° Les alcools homologues de l'alcool ordinaire attaquent facilement les deux chlorures phosphoplatineux et phosphoplatinique. Il se sépare de l'acide chlorhydrique, et l'on obtient les éthers correspondant aux deux acides.

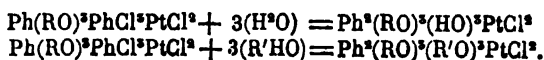
En représentant par R un radical alcoolique quelconque (méthyle, éthyle, etc.), les équations générales de réaction sont :



Les éthers de la première série (phosphoplatineux), ainsi que le chlorure phosphoplatineux, s'unissent directement au protochlorure de phosphore, à l'oxyde de carbone, à l'éthylène, aux ammoniaques composées aromatiques (toluidine). On prépare ainsi des corps représentés par les formules :



La combinaison $\text{Ph}(\text{RO})^3\text{PhCl}^3\text{PtCl}^3$ réagit sur l'eau et les alcools d'après les équations :



On forme ainsi des éthers acides et des éthers mixtes.

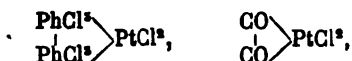
Dans ces diverses réactions le sous-chlorure de platine PtCl^3

se comporte comme un groupement tétratomique susceptible de s'unir par addition à M'' et à M''' ou à $M''M'''$ (M'' , M''' , groupements diatomiques).

On pourrait, il est vrai, donner aux composés saturés, tels que :



les formules rationnelles :

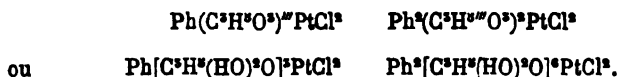


qui expliqueraient leur formation avec l'hypothèse de la diatomicité de PtCl^2 ou de la tétratomicité du platine. Mais, d'une part, on sait par un grand nombre d'exemples que l'atomicité d'un élément varie avec la nature des corps qui servent à la mesurer; d'un autre côté, les combinaisons complexes $(\text{ClK})^2\text{PtCl}^2$ conduisent à donner au platine une atomicité égale à 8; enfin le chlorure phosphoplatineux $\text{PhCl}^2\text{PtCl}^2$ s'unit à Cl^2 et donne un corps $\text{PtCl}^2.\text{PhCl}^2$, que la chaleur dédouble en PtCl^2 et PtCl^4 .

La multiplicité des dérivés obtenus tient à la facilité avec laquelle PhCl^2 , même uni à PtCl^2 , échange son chlore contre de l'hydroxyle ou les résidus monoatomiques des alcools monobasiques, le produit de la réaction restant uni à PtCl^2 .

La glycérine réagit sur les chlorures phosphoplatineux et phosphoplatinique en dégageant de l'acide chlorhydrique.

Jusqu'à présent il nous a été impossible de séparer de l'excès de glycérine les produits résultants, la solubilité étant la même dans les divers véhicules. Leur composition répond très-probablement aux formules :



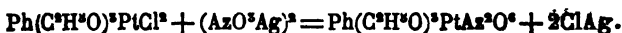
L'ammoniaque est vivement absorbée par une solution de chlorures phosphoplatineux ou phosphoplatinique; il se forme des corps blancs solubles dans l'eau, dont l'étude fera l'objet de recherches ultérieures.

Les éthers phosphoplatineux et phosphoplatinique



font la double décomposition avec les sels d'argent; il se précipite

du chlorure d'argent, et l'on obtient des composés dans lesquels Cl⁺ est remplacé par le résidu du sel d'argent. Ainsi :



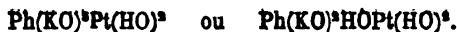
L'acide phosphoplatinique $\text{Ph}^3(\text{HO})^4\text{PtCl}^+$, traité par le nitrate d'argent, échange l'hydrogène de ses hydroxyles contre de l'argent, et son chlore contre le résidu monoatomique AzO^+ ; en même temps il se forme du chlorure d'argent.

Ce corps est donc à la fois un acide polybasique (hexabasique) et un chlorure positif.

Le zinc, mis en présence des éthers phosphoplatineux, en solution alcoolique, leur enlève le chlore sous forme de chlorure de zinc. Le liquide brun précipite par l'eau des flocons bruns dont la composition varie avec les conditions de l'expérience, mais qui renferment du phosphore, du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et du platine, ou ces éléments plus du zinc.

Avec la potasse on obtient aussi des composés bruns, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

L'acide phosphoplatineux $\text{Ph}(\text{HO})^4\text{PtCl}^+$, traité par la potasse, donne un sel brun, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, probablement



L'ammoniaque s'unit directement aux éthers phosphoplatiniques :



et donne le dichlorhydrate d'une diamine renfermant le radical :



Avec les éthers phosphoplatineux non saturés, on obtient soit un dérivé analogue,



ou



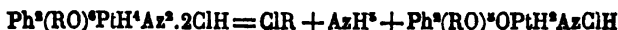
Les dérivés ammoniacaux



ou



perdent facilement la moitié de leur chlore sous forme de chlorures de radicaux alcooliques; en même temps, il se dégage de l'ammoniaque :



Le dérivé $\text{Ph}(\text{RO})^3\text{PtH}^3\text{Az}^3.2\text{ClH}$ se décompose en dégageant ClR , et il reste



En résumé, les expériences suivantes démontrent l'existence de trois séries de combinaisons phosphoplatiniques :

- 1° $\text{PhCl}^3.\text{PtCl}^3$ ou $\text{Ph}(\text{RO})^3\text{PtCl}^3$;
- 2° $\text{Ph}^3\text{Cl}^3\text{PtCl}^3$ ou $\text{Ph}^3(\text{RO})^3\text{PtCl}^3$
ou $\text{Ph}(\text{RO})^3.\text{PhCl}^3\text{PtCl}^3$ ou $\text{Ph}(\text{RO})^3\text{C}^3\text{H}^3\text{PtCl}^3$;
- 3° $\text{Ph}^3(\text{RO})^3\text{OPtCl}^3$.

CHLORURE PHOSPHOPLATINEUX



Préparation. — On introduit dans un ballon à long col de la mousse de platine en poudre, desséchée dans un courant d'air chaud, et du perchlorure de phosphore en poudre, bien purgé d'oxychlorure et de protochlorure au moyen d'un courant d'air sec, à la température de 110° . Le mélange est fait dans les rapports de 197 part. de platine et de 208,5 part. de chlorure de phosphore. Le ballon est chauffé au bain de sable, à une température voisine de 250° . La réaction s'établit rapidement avec production d'un corps brun rougeâtre qui fond en un liquide oléagineux ne mouillant pas les parois du ballon.

Au bout de très-peu de temps, la majeure partie des produits initiaux se sont combinés; mais il convient de continuer à chauffer pendant une demi-heure environ, en remuant, afin d'absorber les dernières traces de perchlorure de phosphore. En opérant ainsi, il ne distille aucun liquide, il ne se dégage pas de chlore; cependant une faible proportion de platine reste toujours inattaquée; on la sépare facilement en décantant le produit liquide dans une capsule en platine; il se solidifie rapidement, par le refroidissement, en une masse cristalline cassante, formée d'aiguilles rayonnées enchevêtrées, de couleur brun rouge. Il convient de renfermer de suite le corps dans des flacons bien bouchés, l'humidité l'altérant assez vite. Ainsi obtenu, il offre une composition assez rapprochée de la formule PhCl^3Pt ; cependant il fournit trop peu de platine. On le purifie en le fondant et en le maintenant fondu vers 200° dans un courant d'air sec, puis décantant pour séparer des traces de poussière de platine qui se réunissent au fond du liquide. On peut aussi le dissoudre à chaud dans la benzine, d'où il se sépare, par refroidissement, en longues et belles aiguilles couleur marron.

L'analyse de ces cristaux, séchés dans un courant d'air sec, a donné :

1 ^o Matière.....	0,923	Platine	0,455
2 ^o »	0,965	»	0,465
3 ^o »	0,622	»	0,297
4 ^o »	0,870	»	0,425
5 ^o »	0,545	Chlorure d'argent.....	0,948
6 ^o »	0,965	»	1,722
7 ^o »	0,622	Pyrophosphate de magnésie.	0,166

Théorie.

			I	II	III	IV	V	VI	VII
Ph.....	31,0	6,9	»	»	»	»	»	»	7,45
Cl ⁴	177,5	43,7	»	»	»	»	43,03	44,1	»
Pt.....	197,0	48,5	49,2	48,1	47,7	48,85	»	»	»
		405,5							

Il ne sera pas inutile d'indiquer sommairement les méthodes d'analyses employées pour doser les divers éléments de ces composés complexes renfermant à la fois du phosphore, du platine, du chlore, de l'hydrogène, du carbone, de l'oxygène et quelquefois de l'azote.

Pour le dosage du platine, on dissout un poids connu dans l'eau régale, on évapore à sec au bain-marie, on reprend par l'eau acidulée et on précipite par l'hydrogène sulfuré à chaud pour peser le sulfure de platine calciné. Si la combinaison ne renferme pas de radical alcoolique, le liquide filtré de dessus le sulfure de platine, neutralisé par l'ammoniaque, peut servir au dosage du phosphore à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Dans le cas où le composé renferme un radical alcoolique, une forte proportion du phosphore échapperait à l'analyse si on le dosait par ce moyen ; il se produit probablement des composés du genre de ceux qu'a récemment décrits M. Hofmann, et qui se forment par l'oxydation des phosphines.

Il convient alors de chauffer la matière dans un tube en verre avec un mélange de 4 parties de carbonate de soude pur et de 1 partie de chlorate de potasse ; la masse dissoute dans l'eau acidulée (ClK) est sursaturée par l'ammoniaque.

On filtre et on précipite par le sulfate de magnésie additionné de sel ammoniac.

Pour le dosage du platine, on peut se contenter de calciner le produit dans un creuset de platine taré et ouvert ; la plus grande

partie du phosphore se volatilise sous la forme de fumées blanches d'acide phosphorique; il reste du platine mélangé à un peu d'acide phosphorique qu'on enlève par lavage à l'eau.

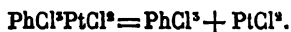
Pour le chlore, le carbone, l'hydrogène et l'azote, on a suivi les méthodes ordinaires de dosage de ces éléments dans les composés organiques.

Le chlorure phosphoplatineux fond vers 170°. La détermination exacte du point de fusion est difficile, parce que déjà à cette température il tend à se dissocier. Si l'on opère sur une masse assez considérable de produit (400 gr. environ), on peut le faire cristalliser dans un creuset en porcelaine, par voie de fusion, en suivant le même procédé qu'avec le soufre. Après décantation de la partie restée liquide, on trouve une géode d'aiguilles groupées en houppes, de 3 à 5 millimètres de long sur 1 de côté.

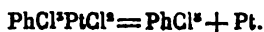
Il est soluble à chaud dans le perchlorure de carbone, le chloroforme, la benzine et le toluène. Ces deux derniers liquides en dissolvent des quantités notables qui cristallisent en partie par le refroidissement, en longues et belles aiguilles. Le chloroforme du commerce séché sur du chlorure de calcium attaque le chlorure phosphoplatineux avec dégagement d'acide chlorhydrique.

Cet effet est dû à la présence d'un corps étranger déjà signalé par M. Personne. Si l'on agite préalablement le chloroforme avec du protochlorure de phosphore, tant qu'il est attaqué, puis avec de l'eau, et si on le dessèche ensuite sur du chlorure de calcium, ce liquide n'agit plus que comme simple dissolvant et peut servir à la cristallisation et à la purification du chlorure phosphoplatineux.

Chauffé avec ménagement, le chlorure $\text{PhCl}^3\text{PtCl}^3$ se dissocie peu à peu en dégageant PhCl^3 ; il reste un résidu de sous-chlorure de platine:



Chauffé brusquement dans un tube sur une lampe à gaz, il dégage du perchlorure de phosphore et laisse un résidu de platine; en même temps une faible portion du composé platinique se volatilise, entraînée par le perchlorure de phosphore; mais la volatilité de ce produit n'est pas comparable à celle de COPtCl^3 , qui peut être sublimé dans un courant de CO^2 en longues et belles aiguilles. Ainsi à une température où le protochlorure de platine cesse d'être stable, la décomposition se fait d'après l'équation



Action du chlore. — Chauffé doucement en poudre, dans un courant de chlore sec, le chlorure phosphoplatineux absorbe le chlore et se convertit en une poudre jaune orangé qui se dédouble facilement au-dessous de 200° en protochlorure de phosphore et perchlorure de platine. Le nouveau produit ne peut être, d'après cela, que $\text{PhCl}^3 \cdot \text{PtCl}^4$.

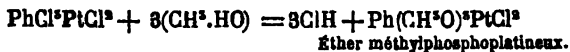
Action de l'eau. — Exposé à l'air humide, il répand peu à peu des fumées d'acide chlorhydrique et tombe en déliquescence; en présence d'un excès d'eau, il se dissout rapidement; le liquide retient de l'acide chlorhydrique et un nouvel acide (acide phosphoplatineux). Celui-ci s'obtient cristallisé par l'évaporation dans le vide de la solution aqueuse du chlorure phosphoplatineux, au-dessus de deux vases dont l'un contient de l'acide sulfurique et l'autre de la chaux pour absorber l'acide chlorhydrique. On a



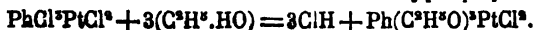
Pour fixer le sens de la réaction, on a dosé, au moyen d'une solution normale d'azotate d'argent à $\frac{1}{10}$ d'équivalent, l'acide chlorhydrique devenu libre par l'action de l'eau en excès sur le chlorure phosphoplatineux.

La matière (1,203) a été dissoute dans un grand excès d'eau froide. En ajoutant du nitrate d'argent, il se forme un précipité de chlorure, puis il arrive un point où le précipité cesse de se produire pour recommencer à apparaître après addition d'un excès convenable de nitrate. Il est très-facile de saisir la première limite qui correspond à la précipitation de l'acide chlorhydrique devenu libre; la seconde dépend de la formation d'un sel d'argent phosphoplatineux. On a employé dans cette expérience, pour atteindre le premier terme, 91 c. c. de nitrate d'argent correspondant à 26,85 p. 100 de chlore, ce qui correspond aux $\frac{2}{3}$ du chlore pour la formule $\text{PhCl}^3 \cdot \text{Pt}$.

Action des alcools. — L'alcool méthylique et l'alcool éthylique attaquent rapidement le chlorure phosphoplatineux avec production d'acide chlorhydrique et d'un éther phosphoplatineux. On a :



Éther méthylphosphoplatineux.



Éther éthylphosphoplatineux.

La dissolution évaporée dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique et de la chaux fournit des cristaux de l'éther correspondant.

L'alcool amylique et probablement les autres alcools homologues

agissent dans le même sens; mais il devient plus difficile de séparer le produit de la réaction de l'excès d'alcool employé, celui-ci étant, comme l'éther, insoluble dans l'eau, et l'emploi de la chaleur pour volatiliser l'excès d'alcool devant être proscrit à cause de l'altérabilité de ces éthers.

La glycérine est également attaquée avec mise en liberté d'acide chlorhydrique et formation d'une matière sirupeuse jaune soluble dans l'eau.

L'acide acétique cristallisable donne avec le chlorure phosphoplatineux du chlorure d'acétyle et de l'acide phosphoplatineux:



L'ammoniaque sèche est absorbée en grande quantité par le chlorure phosphoplatineux dissous dans la benzine; il se précipite une matière blanche, soluble dans l'eau, qui sera ultérieurement examinée.

La toluidine cristallisée chauffée avec une solution de $\text{PhCl}^{\text{I}}\text{PtCl}^{\text{I}}$ dans la benzine, réagit sur ce corps. Après évaporation de la benzine, il reste une substance jaune insoluble dans l'eau et les acides, soluble dans l'alcool, qui sera étudiée plus loin.

$\text{PhCl}^{\text{I}}\text{PtCl}^{\text{I}}$ s'unit directement à PhCl^{I} pour former le chlorure phosphoplatinique $\text{Ph}^{\text{I}}\text{Cl}^{\text{I}}\text{PtCl}^{\text{I}}$.

CHLORURE PHOSPHOPLATINIQUE



On obtient facilement ce produit en dissolvant à chaud le chlorure phosphoplatineux dans un excès de protochlorure de phosphore. On peut employer, à cet effet, le produit brut de l'action du perchlore de phosphore sur la mousse de platine. La solution jaune clair est séparée encore chaude, par décantation, du platine en excès qui se réunit au fond du ballon; elle dépose par refroidissement de beaux cristaux jaunes serin ayant la forme de volumineuses trémies à section de parallélogramme; le liquide surnageant concentré par distillation peut fournir une seconde cristallisation peu abondante. Les cristaux jaunes sont débarrassés, par décantation, du chlorure de phosphore qui les baigne, lavés avec un peu de benzine ou de chloroforme froids, et desséchés dans un courant d'air chaud (100°).

On obtient le même produit en ajoutant du protochlorure de phosphore, en proportions équivalentes, à une solution benzinique

de chlorure phosphoplatineux; par refroidissement, il se sépare des cristaux jaune serin.

Les combinaisons de PtCl^2 avec l'oxyde de carbone



traitées par PhCl^2 en excès, dégagent CO avec effervescence et donnent du chlorure phosphoplatinique qui cristallise.

Analyses :

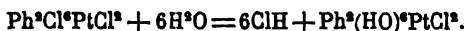
1 ^o Matière.....	0,454	Platine.....	0,162
2 ^o »	0,532	»	0,193
3 ^o »	0,454	Pyrophosphate de magnésie.	0,185
4 ^o »	0,272	Chlorure d'argent.....	0,575

Théorie.

	Théorie.		I	II	III	IV
Ph^2	62	11,42	»	»	11,38	»
Cl^2	284	52,30	»	»	»	52,29
Pt	197	36,28	35,68	36,27	»	»
	543	100,00 -				

Le chlorure phosphoplatinique fond vers 160° . A une température plus élevée, il se dissocie en dégageant PhCl^2 . Il est soluble sans altération dans le protochlorure de phosphore, le chlorure de carbone, le chloroforme, le toluène, la benzine.

Il est vivement attaqué par l'eau, avec mise en liberté de beaucoup d'acide chlorhydrique et formation d'acide phosphoplatinique d'après l'équation :



Si la température s'élève pendant la réaction, on obtient un autre acide de formule $\text{Ph}^2\text{O}(\text{HO})^2\text{PtCl}$, dérivé du premier par perte de ClH .

En dosant avec une liqueur titrée d'azotate d'argent le chlore précipitable après l'action de l'eau, on trouve en moyenne 48,6 p. 100.

1 ^o Matière... 0,936	{ Nitrate d'argent employé ($\frac{1}{10}$ éq. par		
	{ litre) après l'action de l'eau.....		129 ^{cc}
	{ Chlore.....		48,9 %

Le liquide filtré recommence à précipiter après addition d'un excès d'azotate d'argent; le deuxième précipité recueilli et séché dans le vide pesait 1^{er}, 120.

2 ^o Matière traitée par l'eau. 1,243	{ Azotate d'argent employé.		170 ^{cc}
	{ Chlore, pour 100.....		48,55

3 ^e Matière traitée par l'eau (après fusion).....	0,642	{ Azotate d'argent employé. 88 ^{cc} Chlore, pour 100..... 48,6
---	-------	--

Ces résultats doivent être interprétés de la manière suivante :

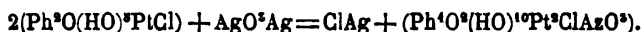
Toutes les fois que l'eau réagit sur $\text{Ph}^2\text{Cl}^1\text{PtCl}^2$, à une température qui peut dépasser 10 à 12°, conditions dans lesquelles ces expériences ont été faites, on obtient l'acide



Les $\frac{7}{8}$ du chlore sont donc mis en liberté sous forme d'acide chlorhydrique. Ces $\frac{7}{8}$ de Cl correspondent à 45,76 p. 100. Les nombres très-constants donnés par les analyses précédentes conduisent à faire admettre que l'acide

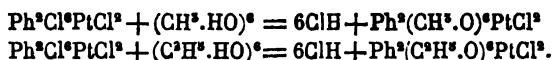


qui, d'après cela, devrait être doublé, échange très-facilement la moitié de son chlore contre AzO^3 . On aurait ainsi :



Cet acide complexe lui-même agit sur le nitrate d'argent pour donner un sel d'argent contenant à la fois du chlore et de l'acide azotique. 7 $\frac{1}{2}$ équiv. de chlore ainsi enlevés sous forme de ClAg correspondent à 48,9 p. 100 de chlore.

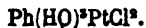
L'alcool méthylique et l'alcool éthylique dissolvent le chlorure phosphoplatinique. On a :



Les éthers phosphoplatiniques ainsi obtenus se précipitent par simple addition d'eau.

L'alcool amylique et probablement les autres alcools homologues se comportent de la même manière. Avec la glycérine il se dégage de l'acide chlorhydrique, et l'on obtient une masse sirupeuse très-épaisse presque incolore.

ACIDE PHOSPHOPLATINEUX



Nous avons vu comment on obtient cet acide. Il suffit de dissoudre le chlorure phosphoplatinique pur dans l'eau et d'évaporer le liquide résultant, dans le vide, au-dessus de deux vases, dont l'un contient de l'acide sulfurique et l'autre de la chaux. Le liquide se prend en une masse de cristaux prismatiques jaune orangé, très-déliquescents, de saveur acide et métallique.

Analyses :

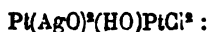
1 ^o Matière.....	0,8675	Chlorure d'argent.....	0,7015
2 ^o »	0,6305	{ Platine.....	0,3485
		{ Pyrophosphate de magnésie..	0,202

Théorie.

			I	II
Ph	31	8,85	»	8,94
Pt.....	197	56,28	»	55,27
Cl ³	71	20,28	20,00	»
H ¹	3	0,85	»	»
O ²	48	13,71	»	»

350

La solution de l'acide phosphoplatineux fournit avec le nitrate d'argent un précipité blanc jaunâtre, dont la composition n'est pas tout à fait constante d'une expérience à l'autre. Cependant les nombres fournis se rapprochent beaucoup de ceux qui correspondent à un sel biargentique



Matière.....	2,449	{ Chlorure d'argent.....	1,243
		{ Chlore, pour 100.....	38,19
		{ La formule exige.....	38,29

On conçoit qu'il est difficile d'obtenir des produits purs, à cause de la tendance que possède l'acide phosphoplatineux à réagir sur le nitrate d'argent par son chlore, de sorte que le précipité peut être mélangé à plus ou moins de chlorure d'argent dont il est impossible de le séparer. Nous avons essayé de préparer un sel de plomb en précipitant l'acide phosphoplatineux par l'acétate basique de plomb et en lavant le précipité jaune à l'eau tiède. Séché dans le vide, ce précipité a donné :

1 ^o Matière.....	0,397	{ Platine.....	0,081
		{ Sulfate de plomb.....	0,326
		{ Pyrophosphate de magnésie...	0,054
2 ^o Matière.....	0,387	{ Azotate d'argent à $\frac{1}{10}$ équiv.	
		{ par litre.....	8 ^{cc} ,5

Ces nombres conduisent à la formule



Nous prenons pour poids atomique du plomb 104 au lieu de 208, pour simplifier la formule; avec $Pb=208$ elle ferait :



Théorie.			I	II
Ph.....	31	3,37	3,8	»
Pb ³	520	56,58	56,18	»
Pt.....	197	21,43	20,40	»
Cl ³	71	7,72	»	7,8
H ⁴	4	0,43	»	»
O ⁶	96	10,40	»	»
910				

Sous l'influence de la chaleur, ce sel se décompose brusquement, avec une faible détonation accompagnée de projection d'un peu de matière; en même temps on constate la mise en liberté d'un peu d'eau.

Avec l'acétate neutre de plomb on obtient un précipité jaune clair qui, lavé à l'eau et séché dans le vide, a donné :

Matière 0,602	Platine.....	0,160, soit 26,57 %
	Sulfate de plomb.....	0,383, soit Pb 43,52 %

Ces nombres sont dans le rapport de 3 atomes de plomb (Pb) à 1 atome de platine, et l'on arrive à la formule



Ce sel se décompose par la chaleur, sans détonation, et en dégageant des quantités notables d'eau. La formule précédente exige :

Pt.....	26,93	Pb.....	42,68.
---------	-------	---------	--------

Il n'est pas possible de préparer un sel alcalin de l'acide phosphoplatineux $Ph(HO)^3PtCl^3$. En effet, lorsqu'on sature la solution acide par la potasse, la soude ou un carbonate alcalin, la liqueur noircit très-promptement et fournit par addition d'alcool un précipité floconneux noir.

Dans ces conditions le chlore est enlevé, et le produit brun obtenu ne contient plus que du phosphore, du platine, du potassium et de l'oxygène. Il est probable qu'il a une composition voisine de la formule



Ces expériences mettent hors de doute la tribasicité de l'acide

phosphoplatineux, qui est du reste confirmée par la production des éthers méthylphosphoplatineux et éthylphosphoplatineux,



formés par l'action des alcools absolus sur le chlorure phosphoplatineux.

**Sur l'oxydation des acétones de l'acide phénylacétique,
par M. POPOFF.**

Prenant pour guide certaines considérations théoriques, j'ai émis des suppositions sur la décomposition probable de quelques acétones dérivés de l'acide phénylacétique, par l'action des agents oxydants. J'ai pensé que le benzyle $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2$ se séparerait du carbonyle et que ce radical se transformerait en acide benzoïque, tandis que l'autre radical R combiné avec le carbonyle fournirait l'acide correspondant :



Je viens apporter à l'appui de ces prévisions les preuves expérimentales suivantes :

Acétone méthyle-benzylque : $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CH}^3$. — Cette acétone a été préparée par la réaction du chloranhydride phénylacétique et du zinc-méthyle.

La réaction est assez énergique, et pendant toute sa durée il se dégage une grande quantité de chaleur. Il est indispensable de bien refroidir le ballon qui contient les substances réagissantes.

Après avoir ajouté toute la quantité nécessaire de chloranhydride phénylacétique, j'ai décomposé peu à peu le mélange par l'eau. J'ai séparé le produit à l'aide de l'acide chlorhydrique. L'ayant traité par le bisulfite de sodium, j'ai obtenu une combinaison cristalline.

Cette dernière a été décomposée par une solution concentrée de carbonate de potassium et a fourni un produit ayant un point d'ébullition constant.

L'analyse de la substance bouillant à 215° a fourni les nombres correspondant à la formule de la méthyle-benzyle-acétone.

Substance employée : $0^{\text{gr}}, 2181$.

Acide carbonique $= 0^{\text{gr}}, 6427$

Eau..... $= 0^{\text{gr}}, 1512$

ce qui donne en centièmes :

	Théorie.
C=80,37	80,59
H= 7,70	7,64.

Les propriétés de cette acétone sont celles indiquées par M. Radziewski (1).

Pour l'oxydation, on a employé 3 gr. d'acétone, 15 gr. de bichromate de potasse et 5 gr. d'acide sulfurique étendu de 50 gr. d'eau. Ce mélange a été chauffé pendant deux heures dans un ballon en communication avec un appareil condensateur. Après refroidissement, il s'est déposé dans le liquide des cristaux ressemblant à l'acide benzoïque. On les a séparés par filtration, et après purification et sublimation, ils fondaient à 121°,5.

La liqueur filtrée diluée avec 150 gr. d'eau a été soumise à la distillation. On a séparé 50^{cc} du premier produit passé, et l'on a rajouté 50^{cc} d'eau dans le ballon. On a encore recueilli à part les 100^{cc} qui ont distillé ensuite, et on les a remplacés par 100^{cc} d'eau. Enfin on a recueilli une troisième portion de 150^{cc}.

Toutes ces liqueurs ont été neutralisées par le carbonate de chaux.

Le résidu a été traité par le carbonate de soude, la solution évaporée et décomposée par l'acide chlorhydrique. Le précipité blanc ainsi obtenu a été desséché et sublimé. Il se présentait en petits cristaux minces et brillants, dont le point de fusion a été trouvé à 121°,5-122°. C'est de l'acide benzoïque.

Le même acide a été obtenu après traitement convenable du sel de chaux contenu dans la troisième portion distillée.

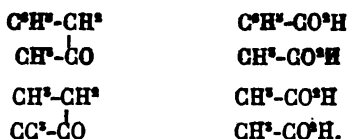
Les sels de chaux des deux premières portions étaient très-solubles dans l'eau et cristallisaient partiellement en aiguilles prismatiques et brillantes. L'eau mère de ces cristaux a été traitée par l'azotate d'argent. On a obtenu ainsi avec la première portion 0^{gr},2426 d'un sel d'argent, qui ont laissé à la calcination 0^{gr},1532 d'argent métallique, ou 63,15 pour 100.

La deuxième portion a fourni 0^{gr},1802 d'un sel d'argent qui a laissé 0^{gr},1120 d'argent, ou 62,16 pour 100.

Quoique ces nombres ne s'accordent pas tout à fait exactement avec la composition de l'acétate d'argent (Ag=64,67), ils suffisent pour démontrer la présence de l'acide acétique dans les deux premières portions de la distillation.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 177.

Les produits de l'oxydation de l'acétone méthyle-benzylique sont donc l'acide benzoïque et l'acide acétique. Le premier se forme aux dépens du groupe benzyle, et le deuxième aux dépens du groupe $\text{CO} \cdot \text{CH}^3$. Par conséquent la réaction se passe comme pour l'acétone méthyle-éthylque :



Ces résultats confirment en même temps une de mes thèses (1) relatives à l'oxydation particulière du carbone moins hydrogéné qui se trouve dans le voisinage le plus rapproché du carbonyle CO .

Acétone éthyle-benzylique : $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}^2\text{-CO-CH}^2\text{-CH}^3$. — Cette substance a été obtenue de la même manière que la précédente, par l'action du chloranhydride phénylacétique sur le zinc-éthyle. La réaction est moins énergique et le mélange ne demande pas à être aussi fortement refroidi. Le produit a été isolé comme il a été dit plus haut. Séché sur la potasse fondue, il bouillait entre 223 et 226°.

L'analyse faite avec la portion bouillant à 225° a donné les nombres correspondant à la composition de l'acétone éthyle-benzylique.

I. 0^{gr},1840 de substance ont donné :

0^{gr},5438 d'acide carbonique et
0^{gr},1324 d'eau.

II. 0^{gr},2003 de substance ont donné :

0^{gr},5921 d'acide carbonique et
0^{gr},1444 d'eau;

ou en centièmes :

	I	II	Théorie.
C	80,60	80,62	81,08
H	7,99	8,00	8,10

En traitant ce produit par le bisulfite de soude et par celui d'ammoniaque, je n'ai pas réussi à obtenir une combinaison double cristalline.

C'est d'ailleurs un liquide transparent, d'une odeur agréable, bouillant de 225 à 226°, et ayant une densité de 0,998 à 17°, 5.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXI, p. 301.

Pour l'oxydation, j'ai pris 5 gr. de l'acétone. La réaction et la séparation des produits d'oxydation ont été conduites comme dans le cas précédent. Les fractions distillées [I] de 50^{cc}, [II] de 100^{cc}, et [III] de 150^{cc}, ont été saturées par le carbonate de chaux. Dans le résidu de la distillation et dans la partie [III], j'ai trouvé l'acide benzoïque, avec un point de fusion de 121°,5 à 122°.

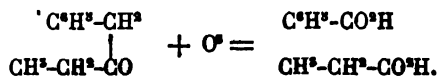
Les parties [I] et [II] ont été évaporées jusqu'à cristallisation et ont fourni des fibres soyeuses et efflorescentes. Pour la transformation en sels d'argent, j'ai employé les eaux mères de ces cristaux. Voici l'analyse des sels d'argent des produits [I] et [II] :

I. 0^{gr},2301 de sel d'argent ont donné 0^{gr},1372 d'argent ;

II. 0^{gr},2105 de sel d'argent ont donné 0^{gr},1255 d'argent ; ou en centièmes :

	I	II	C ⁶ H ⁵ AgO ³
Ag	59,62	59,61	59,66

Ainsi les produits d'oxydation de l'acétone éthyle-benzylique renferment les acides benzoïque et propionique, et la réaction peut être exprimée par l'équation



Dans ce cas, le carbonyle de l'acétone se trouve dans des conditions égales de voisinage avec les deux groupes CH³ ; néanmoins, de ces deux groupes, celui qui s'oxyde c'est celui qui est en relation avec le noyau benzénique, ce qui montre en même temps l'instabilité du radical benzyle en comparaison de l'éthyle.

Il m'a semblé qu'il y avait quelque intérêt à essayer de dériver du chloranhydride phénylacétique une nouvelle série d'alcools aromatiques tertiaires. J'ai fait réagir le zinc-éthyle sur le chloranhydride par petites portions. Le mélange des substances réagissantes a été abandonné pendant six jours et n'a pas cristallisé au bout de ce temps, mais est devenu épais. La séparation, faite par le procédé connu, a donné un produit qui ne ressemblait pas à l'acétone éthyle-benzylique par ses propriétés. Mais l'analyse ne s'accorde pas avec la composition du diéthyle-benzyle-carbinol.

Il n'a pas été possible, faute de produit, de faire une étude plus complète de la substance obtenue. Mais je me propose de revenir

sur cette réaction, et d'étudier celle du zinc-méthyle sur le même chloranhydride.

**Sur l'oxydation des hydrocarbures aromatiques
à chaînes latérales, par MM. POPOFF et ZINCKE.**

Ce travail se rattache à ceux de M. Popoff sur l'oxydation des acétones, et présente cet avantage, que les hydrocarbures en question sont beaucoup plus faciles à préparer que les acétones.

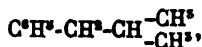
Toutes les recherches précédentes ont fait voir que l'oxydation des hydrocarbures aromatiques à chaînes latérales, quel que soit le nombre d'atomes de carbone contenus dans ces chaînes, fournit des acides carbonés de la benzine. S'il n'existe qu'une chaîne latérale, c'est l'acide monocarboné, l'acide benzoïque, qui se forme; s'il existe deux chaînes latérales, il se produit un acide dicarboné, tel que l'acide téréphtalique ou l'acide isophtalique. Il reste donc toujours un atome de carbone uni au groupe benzénique, et ce ne peut être naturellement que celui qui était primitivement rattaché à lui.

Les travaux de M. Popoff ont rendu très-vraisemblable que c'est cet atome qui est le premier attaqué par les agents oxydants; cette oxydation provoque le dédoublement de la molécule, et le résidu de la chaîne latérale s'oxyde ensuite pour son compte.

Quelques exemples rendront cette hypothèse plus claire. La butyle-benzine,

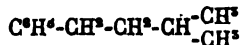


devra être transformée par l'oxydation en acide benzoïque et acide propionique, et l'isobutyle-benzine,



en acide benzoïque et acétone, et par oxydation ultérieure de cette dernière, en acides carbonique et acétique.

L'amyle-benzine



devra fournir de l'acide benzoïque et de l'acide isobutyrique.

L'amyle-benzine



devrait donner de l'acide benzoïque et de l'éthyle-méthylacétone et, par conséquent, de l'acide acétique.

On manque encore de données pour vérifier cette hypothèse; les oxydations d'hydrocarbures aromatiques qui ont été faites jusqu'ici l'ayant été en vue de fixer le nombre des chaînes latérales, et les expérimentateurs n'ayant attaché aucune importance aux produits d'oxydation des chaînes latérales.

Ce n'est que dans l'étude de l'oxydation du cymène du camphre par MM. Kekulé et Dittmar, que ces auteurs ont conclu de la formation de l'acide téréphtalique et de l'acide acétique, que ce cymène renferme du propyle et non pas de l'isopropyle.

Il était toutefois possible que l'oxydation commençât non par le carbone rattaché au noyau benzénique, mais par l'un de ceux qui terminent la chaîne latérale. Dans ce cas on ne pourrait pas tirer de l'oxydation des conclusions relatives à la constitution des chaînes latérales. Mais tous les essais tentés jusqu'à présent ont confirmé la supposition des auteurs; il en est ainsi de quelques expériences de M. Kekulé, qui se proposait d'oxyder l'éthyle-benzine $C^6H^5-CH^2-CH^3$ en une aldéhyde $C^6H^5-CH^2-COH$. De quelque façon qu'on ait modifié les conditions de l'oxydation, on a toujours obtenu de l'acide benzoïque.

Les expériences de MM. Popoff et Zincke n'ont porté jusqu'ici que sur l'amyle-benzine, mais elles confirment complètement l'attente des auteurs, relativement à l'emploi de la méthode d'oxydation pour fixer la constitution des chaînes latérales.

L'amyle-benzine employée a été préparée avec la benzine bromée et le bromure d'amyle (de l'alcool de fermentation), par l'action du sodium. Elle bouillait, après rectification, entre 193-197°.

6 gr. d'amyle-benzine ont été chauffés pendant quatre heures dans l'appareil à reflux, avec 30 gr. de bichromate de potasse, 10 gr. d'acide sulfurique et 60 gr. d'eau. Après refroidissement de la liqueur, il s'est séparé des cristaux d'acide benzoïque reconnaissables à leur point de fusion et à toutes leurs propriétés. La liqueur séparée des cristaux a été distillée; l'hydrocarbure non attaqué a été séparé et rectifié. Il pesait 4 gr. et bouillait entièrement entre 192 et 197°, et était donc exempt d'une acétone qui aurait pu se former.

La liqueur acide distillée a été saturée par le carbonate de chaux et évaporée à cristallisation. La première cristallisation était formée de benzoate de chaux; la deuxième renfermait du benzoate et un autre sel de chaux. En ajoutant de l'acide chlorhydrique, on a senti une odeur d'acide gras pouvant provenir de l'acide isobutyrique ou

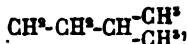
d'un mélange de celui-ci et d'acide acétique. Avec l'alcool et l'acide sulfurique, il ne s'est pas produit d'odeur d'éther acétique.

La dernière cristallisation était pure d'acide benzoïque; elle formait de longues aiguilles efflorescentes, qui, avec l'acide chlorhydrique, ont donné l'odeur d'acide isobutyrique. Le sel d'argent, préparé avec cet acide, a donné à l'analyse 55,84 d'argent. L'isobutyrate en renferme 55,39.

L'amyle-benzine s'est donc oxydée en formant de l'acide benzoïque et de l'acide isobutyrique. Mais ce dernier acide ne peut prendre naissance que si l'amyle renferme le groupe isopropyle



Les expériences précédentes conduisent donc à assigner à l'amyle contenu dans l'amyle-benzine la formule de constitution



et à l'alcool amylique la formule



M. Popoff était arrivé antérieurement à la même conclusion en étudiant les produits d'oxydation de l'acétone $\text{C}^2\text{H}^4\text{-CO-C}^2\text{H}^4$.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

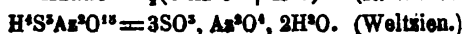
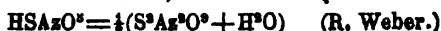
CHIMIE MINÉRALE.

Action de l'eau sur les cristaux des chambres de plomb,
par M. O. HAMMELSBERG (1).

Les cristaux dits des chambres de plomb se forment de différentes manières: 1° par l'action de l'acide sulfurique sur l'anhydride nitreux; 2° par celle de l'acide sulfurique sur le peroxyde d'azote;

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 310. — 1872, n° 7.

3° par l'action de l'anhydride sulfureux sur le peroxyde d'azote en présence d'un peu d'eau. C'est cette dernière réaction qui leur donne naissance dans la fabrication de l'acide sulfurique. L'auteur passe en revue les différentes opinions qui ont été émises sur la nature de cette combinaison qui a été successivement envisagée comme renfermant :



D'après M. R. Weber, elle renferme de l'anhydride azoteux et non du peroxyde d'azote.

Les données relatives à l'action de l'eau sur ces combinaisons ne sont pas très-précises. L'auteur a fait une nouvelle étude de cette question avec M. Philipp. Il a obtenu par l'action de l'eau sur la seconde combinaison 2,57 pour 100 d'azote à l'état de bioxyde d'azote (5,5 pour 100), c'est-à-dire les 23,3 centièmes de l'azote total. Le surplus de l'azote reste en dissolution à l'état d'acide azotique et d'*acide azoteux*; en effet, M. R. Weber a démontré que cet acide peut exister en solution. L'analyse a montré que les cristaux fournissent ainsi 4 pour 100 de leur azote à l'état d'acide azotique, et 64 pour 100 à l'état d'acide azoteux. En décomposant les cristaux par une solution d'iodure de potassium, on a obtenu 19 pour 100, c'est-à-dire 3 1/2 fois plus de bioxyde d'azote que par l'eau seule. L'auteur ne tire de ces expériences aucune conclusion relative à la constitution des cristaux des chambres de plomb.

Synthèse du peroxyde d'azote, par M. A. HENRIE (1).

Cette synthèse a été réalisée par l'action du chlorure azotique AzO^2Cl sur l'azotite d'argent AzO^2Ag . C'est une preuve de plus en faveur de l'hypothèse qui envisage le peroxyde d'azote comme renfermant $AzO^2, AzO.O$.

Formation de quelques sulfures métalliques, par M. PRIVOZNICK (2).

Le cuivre, en contact prolongé avec du sulfure d'ammonium sulfuré, se transforme en bisulfure coloré en bleu, ou en protosulfure.

(1) *Procès-verbaux de l'Académie de Vienne*, 1872, p. 59.

(2) *Procès-verbaux de l'Académie de Vienne*, 1872, p. 51.

C'est un moyen d'obtenir du sulfure d'ammonium, de potassium ou de sodium incolore.

L'argent se recouvre d'une croûte cristalline grise de sulfure d'argent.

L'étain et le nickel se dissolvent en quantité appréciable dans le polysulfure d'ammonium.

Le fer se recouvre d'un dépôt velouté noir.

Les solutions d'hyposulfite de soude transforment aussi, lentement, le cuivre et l'argent en sulfure, et il se forme du sulfite de soude.

**Sur le chlorure de platine cristallisé,
par M. H. LAWROW (1).**

Mather assigne au chlorure de platine cristallisé la formule $\text{PtCl}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, tandis que Bœdecker lui attribue seulement $8\text{H}_2\text{O}$. L'auteur y a trouvé $10\text{H}_2\text{O}$ comme Mather. Ce sont des gros cristaux prismatiques bruns tombant rapidement en déliquescence à l'air.

Action de l'éther sur les iodures, par M. H. FERRIÈRE (2).

Lorsqu'on agite la solution d'un iodure, additionnée d'empois d'amidon, avec de l'éther sulfurique, on observe les faits suivants :

1° Si la solution est faiblement concentrée, l'amidon se colore immédiatement en bleu ;

2° Si la solution est étendue, la coloration apparaît au bout de deux ou trois heures ;

3° Si la solution est extrêmement étendue, la coloration n'apparaît qu'au bout de deux ou trois jours ;

4° Si l'on filtre la solution pour séparer l'amidon bleui, et qu'on ajoute une nouvelle dose d'éther, la coloration reparait, et l'iode finit par être entièrement éliminé.

L'auteur pense, sans le démontrer, qu'il faut attribuer cette action à la production d'une petite quantité d'iodure d'éthyle.

**Sur la solubilité de l'or et sur la stabilité du nitrate d'or,
par M. A. H. ALLEN (3).**

On admet que la solution d'oxyde d'or dans l'acide sulfurique ou

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 615. — 1871, n° 20.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 1106. — 1872.

Chemical News, t. XXV, p. 8

nitrique est rapidement et complètement décomposée lorsqu'on l'étend d'eau. Les expériences de l'auteur montrent que les sels oxygénés de l'or sont beaucoup mieux définis et plus stables qu'on ne le pense.

Une solution d'oxyde d'or dans l'acide nitrique reste parfaitement claire par l'addition d'eau, et donne toutes les réactions de l'or. Elle se décompose à la longue en laissant déposer de l'oxyde d'or.

De même, une solution aqueuse de sulfate d'or laisse déposer, quoique très-lentement, une partie de l'or, mais cette décomposition n'est jamais complète, même après un temps très-long.

L'or très-divisé se dissout rapidement lorsqu'on le chauffe avec du permanganate de potasse solide et de l'acide sulfurique concentré, donnant une dissolution qui n'est pas précipitée par la dilution et qui fournit de l'or réduit, par l'addition d'acide oxalique ou de sulfate ferreux. Si l'on remplace l'acide sulfurique par l'acide nitrique, l'or est complètement précipité lorsqu'on étend d'eau. Cette réduction tient, d'après l'auteur, à la présence d'acide nitreux; cette explication est d'autant plus plausible qu'on obtient une réduction d'or lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique fumant jaune à la solution de nitrate d'or.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Dosage de l'ammoniaque dans les eaux, par M. H. FLECK (1).

Le réactif de Nessler (iodomercurate de potassium en solution alcaline) n'est pas seulement le réactif le plus sensible pour déceler l'ammoniaque; il peut aussi servir à la doser. La sensibilité de ce réactif augmente avec son alcalinité. On ajoute du chlorure mercurique à 50 gr. d'iodure de potassium en solution concentrée à chaud, jusqu'à ce que le précipité cesse de se redissoudre; on ajoute ensuite 160 gr. d'hydrate de soude en solution concentrée, et on étend le tout à 1 litre. S'il se produit un trouble, on ajoute 1 à 2^{es} de sublimé et on laisse déposer. 100^{es} de cette solution renferment environ 1^{er},5 de mercure à l'état d'iodure.

Le précipité produit par ce réactif avec l'ammoniaque a une com-

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 263. — 1872, n. 6.

position constante $\text{AsHg}^{\text{I}} + \text{H}^{\text{I}}\text{O}$. Cette combinaison se sépare par l'addition de sels de chaux ou de magnésie (par exemple ceux dissous dans les eaux) et est soluble dans l'hyposulfite de soude. Cette dissolution permet le titrage du mercure, soit, indirectement, celui de l'ammoniaque.

Pour précipiter à coup sûr la combinaison mercurique, on ajoute à l'eau 0,5 à 1^{cc} de solution de sulfate de magnésie au dixième. On recueille le précipité brun et on le dissout sur le filtre même par une solution d'hyposulfite au huitième. Le mercure est ensuite dosé dans cette liqueur par une dissolution titrée de sulfure de sodium. Ce sulfure est préparé en fondant 4 gr. de soufre avec 10 gr. de carbonate sodico-potassique, dissolvant le produit dans l'eau additionnée de 10 gr. de soude, étendant la solution à 1 litre et la titrant. La solution de ce sulfure précipite complètement le mercure et se conserve pendant des semaines sans altération.

Sur l'analyse des gaz, par M. LUDWIG (1).

On a généralement l'habitude de façonner en petites sphères les substances solides destinées à absorber certains principes d'un mélange gazeux. Ces petites sphères sont quelquefois difficiles à confectionner, très-fragiles, et se détachent facilement du fil de platine qui leur sert de support. On corrige cet inconvénient en mélangeant du gypse à la substance solide.

Pour se mettre à l'abri des causes d'erreurs produites par l'absorption de gaz par les pores du plâtre, on imprègne la boule d'une solution d'acide phosphorique. Le gypse doit en outre être exempt de carbonate de chaux et préparé avec soin.

Hydrogène sulfuré. — Pour absorber ce gaz, on confectionne des balles de phosphate de plomb en mélangeant celui-ci avec les $\frac{3}{5}$ de son poids de plâtre calciné, gâchant avec de l'eau et moulant. Après dessiccation à 100° on imprègne ces balles d'acide phosphorique.

Acide sulfureux. — On emploie les peroxydes de plomb ou de manganèse recommandés par Bunsen ; on les gâche avec leur poids de plâtre, puis on imprègne les balles d'une solution d'acide phosphorique.

Oxyde de carbone. — L'auteur emploie une balle de gypse imprégnée d'acide chromique. (Voir l'article, page 510.)

**Recherche de très-petites quantités de sucre dans l'urine,
par M. SHECHEN (1).**

Lorsque l'urine ne renferme que de petites quantités de sucre, on n'obtient avec le tartrate cupro-potassique qu'un dépôt douteux d'oxydure de cuivre, dont la couleur est altérée, et qui, du reste, peut être dû à l'acide urique. L'auteur filtre l'urine sur de bon noir animal, puis il lave celui-ci avec un peu d'eau et recherche le sucre dans cette eau de lavage qui donne une réaction aussi nette qu'une solution de sucre pur. On peut ainsi déceler le sucre dans une urine qui n'en contient que 0,01 pour 100. Pour des urines plus chargées, à 0,05 pour 100 par exemple, on obtient de même dans l'eau de lavage un précipité beaucoup plus net que dans l'urine primitive ou que dans celle qui a traversé le charbon. Une solution de 0,1 pour 100 d'acide urique fournit un beau précipité d'oxyde cuivreux; mais si on la fait passer sur du charbon animal, tout l'acide urique est retenu et la solution filtrée ne réduit plus le tartrate cupro-potassique.

La méthode de l'auteur ne s'applique pas au dosage du sucre, car celui-ci est en partie retenu par le charbon.

Sur le dosage de l'acide urique, par M. SCHWANERT (2).

M. Salkowski ayant constaté que le dosage de l'acide urique dans l'urine, par précipitation à l'aide de l'acide chlorhydrique, donne des résultats trop faibles, cet acide restant dissous en petite quantité, a recommandé de précipiter le reste de l'acide urique par le nitrate d'argent, etc. (3). L'auteur évite ce traitement assez long, en faisant simplement une correction au chiffre trouvé pour l'acide urique précipité. Cette correction consiste à ajouter au résultat 0^m,0048 par 100^m de liquide; ce nombre représente en effet la solubilité de l'acide urique dans l'urine acidulée, telle que l'a établie M. Zabelin. L'auteur s'est assuré qu'avec cette correction le résultat est le même que par le procédé de M. Salkowski.

(1) *Chemisches Centralblatt*, 1872, p. 183.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 316. — 1872, 7.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. xvii, p. 176.

CHIMIE ORGANIQUE.

Transformation de l'alcool butylique normal en alcool de fermentation ou isobutylique, par MM. Ed. LINNEMANN et V. de ZOTTA (1).

Cette transformation a été opérée comme celle de la propylamine normale en alcool isopropylique (2).

Préparation de la butylamine normale. — On prépare d'abord le butyronitrile en distillant le butyrate d'ammoniaque (30 gr.) avec du chlorure de zinc (88 gr.), neutralisant le liquide distillé par la potasse et rectifiant. Le butyronitrile bout à 115-117°. Ce butyronitrile fournit la butylamine par l'action du zinc sur sa solution alcoolique additionnée d'acide chlorhydrique; il ne s'en forme que peu à la fois; aussi faut-il répéter souvent l'opération, en distillant le nitrile non attaqué et le remettant en réaction. On sépare la majeure partie du sulfate de zinc par cristallisation, on ajoute de la potasse aux eaux mères et on agite celles-ci avec de l'éther pour enlever la butylamine.

La *butylamine normale* est un liquide mobile, à odeur ammoniacale, bouillant à 76-77° (738 millim. de pression), de 0,7401 de densité à 20°, soluble en toute proportion dans l'eau. Le *chlorhydrate* forme une masse lamelleuse grasse, fusible à 195° et se concrétant en une masse cristalline. Chauffé plus fort, il distille en s'altérant en partie. Il est déliquescent, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Le *chloroplatinate* cristallise dans l'eau bouillante en lamelles rhombiques d'un jaune orange ou en prismes surmontés de pointements, presque insolubles dans l'alcool.

Transformation en alcool. — On traite le chlorhydrate de butylamine (13 gr. dissous dans 500 centim. cubes d'eau) par du nitrite d'argent (22 gr.). Le liquide filtré fournit l'alcool isobutylique (6 gr.) par la distillation, à l'état d'un liquide épais, bouillant de 105° à 110°, soluble dans 8 à 9 part. d'eau à 22°,8. Cet alcool fournit l'acide butyrique par l'oxydation.

L'*iodure isobutylique* a été obtenu bouillant à 119-121°, avec 1,62 pour densité.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXII, p. 3. — Avril 1872.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XVII, p. 217.

Sur les différences entre les points d'ébullition,
par M. Ed. LINNEMANN (1).

Les recherches de M. H. Kopp ont conduit à cette proposition que, dans une série homologue, les différences entre les points d'ébullition sont les mêmes d'un terme à l'autre. Une des conséquences de cette loi, c'est que les éthers isomériques des acides gras et des alcools possèdent le même point d'ébullition.

Avec les progrès que l'on a faits dans la purification des corps et dans la distillation fractionnée, les points d'ébullition peuvent être observés beaucoup plus rigoureusement. Si l'on soumet à une révision attentive les points d'ébullition les mieux observés, on arrive aux propositions suivantes :

1. A une même différence de composition ne correspond pas une même différence dans les points d'ébullition.
2. La différence des points d'ébullition va le plus souvent en diminuant à mesure que le carbone augmente, au moins pour les premiers termes d'une série.
3. Cette différence est la même dans beaucoup de séries ; dans d'autres, au contraire, elle augmente quand le carbone augmente.
4. Les éthers isomériques des acides et des alcools gras n'ont pas le même point d'ébullition.

Voici quelques-uns des tableaux dressés par l'auteur :

	Chlorures.			Bromures.			Iodures.		
	Point d'ébull.	Différence.	Diminution.	Point d'ébull.	Différence.	Diminution.	Point d'ébull.	Différence.	Diminution.
De butyle..	77°,96			99°,88			129°,81		
		31,48			29,06			27,63	
De propyle.	46°,48		2,82	70°,82		2,98	102°,18		2,21
		34,30			32,04			29,84	
D'éthyle...	12°,18			38°,78			72°,34		
	Alcools.			Acétates.			Propionates.		
	Point d'ébull.	Différence.	Diminution.	Point d'ébull.	Différence.	Diminution.	Point d'ébull.	Différence.	Diminution.
Butylique..	116°,88			124°,30			145°,99		
		19,47			22,32			23,55	
Propylique.	97°,41		0,59	101°,98		2,66	122°,44		0,09
		18,88			24,98			23,64	
Éthylique..	78°,53			77°,00			98°,82		
Éthers isomériques.									
C ^H H ¹⁰ O ² .	Point d'ébullition.	Différence.			C ^H H ¹² O ² .	Point d'ébullition.	Différence.		
Acétate de propyle...	101°,98				Acétate butylique...	124°,30			
		3,18					1,86		
Propionate d'éthyle...	98°,80				Propionate propylique	122°,44			
							1,43		
					Butyrate éthylique...	121°,01			

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXII, p. 39. — Avril 1872.

Action de l'acide chromique sur l'oxyde de carbone, l'hydrogène, le gaz des marais et l'éthylène, par M. E. LUDWIG (1).

Les expériences ont été faites en introduisant dans le gaz, placé sur la cuve à mercure, une balle de plâtre fixée à un fil de platine et imprégnée d'une solution d'acide chromique.

Oxyde de carbone. — Ce gaz est facilement et complètement transformé à froid en acide carbonique. Cette oxydation, on le conçoit, est d'autant plus lente que la solution d'acide chromique est plus étendue. Une solution saturée étendue de 3 vol. d'eau n'agit que fort lentement. Si le gaz est à une température de 35° environ, l'oxydation est environ 3 fois plus rapide qu'à la température ordinaire (elle exige environ 3 heures au lieu de 8 ou 10 heures).

Cette réaction se prête très-bien au dosage de l'oxyde de carbone dans un mélange gazeux.

L'oxydation de l'oxyde de carbone par son passage à travers une solution d'acide chromique n'est que fort peu prononcée; on peut l'augmenter en disposant l'appareil de manière que le gaz n'arrive que par bulles très-petites et soit obligé de barboter dans une série de tubes. L'oxydation peut être rendue évidente dans un cours, en faisant ensuite passer le gaz dans de l'eau de chaux ou de baryte.

Hydrogène. — L'oxydation est beaucoup plus lente que pour l'oxyde de carbone, et exige une solution concentrée d'acide chromique. Voici la marche de l'oxydation dans une expérience :

	c.c.	Pression.	Température.
Volume primitif d'hydrogène.....	35,8	0,703	17°0
Après 15 heures.....	29,0	0,676	16,9
» 26 »	23,75	0,655	17,4
» 40 »	16,5	0,626	17,2
» 49 »	12,25	0,609	18,0
» 65 »	7,0	0,588	18,2
» 86 »	0	»	»

Gaz des marais. — Pas d'oxydation, même après 8 jours.

Éthylène. — MM. Chapmann et Thorpe ont oxydé complètement, en tubes scellés, l'éthylène par l'acide chromique. A froid, avec la balle de plâtre imprégnée d'acide chromique, l'oxydation est plus lente. Quand la diminution du gaz est d'environ 1/3, le gaz restant est entièrement formé d'acide carbonique; la proportion de ce dernier n'est jamais exactement les 2/3 de l'éthylène, comme cela de

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXII, p. 47. — Avril 1872.

vrait être théoriquement; en effet, il se forme un peu d'acide formique et, probablement, de l'acide acétique.

Recherches sur la série silicoheptylique (suite),
par M. A. LADENBURG (1).

Acétate de triéthylsilicol : $\text{SiC}^{\text{e}}\text{H}^{10}\text{O.C}^{\text{e}}\text{H}^3\text{O}$. — La préparation de ce corps par le chlorure d'acétyle n'avait pas réussi, par suite sans doute de l'action décomposante de l'acide chlorhydrique formé dans la réaction. On l'obtient par contre très-facilement en chauffant à 250° de l'éther silicoheptylique avec de l'anhydride acétique :



L'acétate silicoheptylique est un liquide bouillant à 168° , d'une odeur étherée, légèrement camphrée. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 164,7 (densité théorique = 174). Densité à 0° = 0,9039. L'air humide le décompose. Chauffé avec du carbonate de soude, il se dédouble en acide acétique et triéthylsilicol, qui peut être préparé de cette manière.

Le dérivé sodique du triéthylsilicol, dont il a déjà été dit un mot, a pour composition, d'après l'analyse, $\text{SiC}^{\text{e}}\text{H}^{10}\text{OCO}^{\text{e}}\text{Na}$. Il se décompose très-facilement, en attirant l'humidité, et se dédouble dans ce cas en carbonate de sodium et silicol :



On obtient de même de l'oxyde silicoheptylique par l'action de la chaleur :



C'est la première combinaison renfermant à la fois du carbone, du silicium et du sodium, dont le résidu de la calcination est, non du silicate, mais du carbonate de sodium.

L'anhydride phosphorique attaque vivement le triéthylsilicol en donnant l'oxyde correspondant, qu'on sépare par addition d'eau, dessiccation et rectification. L'oxyde ainsi obtenu n'a pas l'odeur désagréable de l'oxyde de MM. Friedel et Crafts; néanmoins il doit y avoir identité. Cet oxyde est produit par simple déshydratation. On l'obtient également inodore en décomposant le chlorure de silicium-triéthyle par la potasse.

Le triéthylsilicol paraît se comporter de même avec l'acide sulfu-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 319. — 1872, n° 7. — *Voy. Bulletin de la Société chimique*, t. xvii, p. 53.

rique concentré. Avec l'acide sulfurique fumant, la réaction est vive, et l'on obtient, avec dégagement d'acide sulfureux et de gaz combustibles, un corps solide qui est de l'acide silicopropionique :



Le triéthylsilicol se comporte donc comme un *alcool tertiaire*. L'acide chromique et le permanganate ne l'attaquent pas.

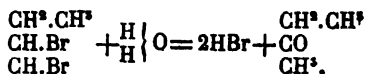
Le brome n'agit pas à froid sur le triéthylsilicol; à chaud, il est absorbé et il se dégage de l'acide bromhydrique. Le dérivé bromé ne peut être distillé; cependant il est stable à 120° en présence de l'eau, ainsi que de l'acétate de potasse. La potasse alcoolique en sépare une huile bouillant entre 150 à 250°.

Le zinc-éthyle et le sodium attaquent l'éther silicoheptylique, mais sans donner de silicium-éthyle. Il se forme un liquide bouillant à une température plus basse, et qui n'a pas encore été étudié.

Transformation de l'alcool butylique normal en hydrate de butylène ou éthylméthylecarbinol, par M. Ed. LINNEMANN (1).

M. Saytzeff a déjà effectué cette transformation par l'union de l'acide iodhydrique avec l' α butylène normal. On doit y arriver également en hydrogénant l'acétone éthylacétique produite par l'action de l'eau sur le bromure de butyle bromé normal, que l'auteur a démontré être identique avec le bromure de butylène normal.

Par l'action de l'eau à 150° sur ce bromure, l'auteur a obtenu une acétone qui est très-probablement l'acétone cherchée, bouillant à 75-80°, soluble dans l'eau, donnant avec le bisulfite de soude une combinaison cristallisée :



Cette transformation est analogue à celle du bromure de propylène en acétone.

Réduction de l'acide isobutyrique à l'état d'alcool isobutylique, par MM. Ed. LINNEMANN et V. de ZOTTA (2).

Les auteurs ont opéré sur de l'acide isobutyrique préparé lui-même par oxydation de l'alcool isobutylique, ou de fermentation.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXII, p. 1. — Avril 1872.
Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CLXII, p. 7. — Avril 1872.

Les portions de l'acide brut passant de 145 à 152° furent déshydratées à l'aide de l'anhydride phosphorique, puis rectifiées. On l'obtint ainsi sous la forme d'un liquide incolore bouillant à 152° (corrigé, à 154°, 11), ayant l'odeur de l'acide de fermentation, soluble à 20° dans 5 part. d'eau. Densité, à 20° = 0,9503.

L'*isobutyrate de calcium* est soluble dans l'eau et cristallisable en aiguilles efflorescentes renfermant $3[\text{C}^4\text{H}^7\text{O}]^2\text{Ca} + 2\text{H}^2\text{O}$, après dessiccation à 100°. Il se dissout à 18° dans 4²/₅ d'eau.

Ce sel fut mélangé intimement à 1 $\frac{1}{2}$ équiv. de formiate de calcium et distillé par portions de 10 à 12 gr. Le produit distillé fut rectifié et fournit l'aldéhyde isobutylique sous la forme d'un liquide mobile, à odeur aldéhydique, de 0,803 de densité à 20°, et bouillant entre 61 et 63°.

Cette aldéhyde fut enfin dissoute dans 30 part. d'eau et traitée par 20 part. d'amalgame de sodium à 5 p. 100. On obtint ainsi 12 gr. (pour 20 gr. d'aldéhyde) d'un produit brut, passant entre 90 et 107°, et qui fournit 7 gr. d'alcool isobutylique anhydre, bouillant à 106-107°. Densité à 19° = 0,8025. Il se dissout à 18° dans 9 part. d'eau.

L'*iodure isobutylique*, obtenu à l'aide de cet alcool, bout à 118-119° (734 millim.). Densité à 22° = 1,592.

Transformation de l'alcool isobutylique en triméthylcarbinol, par M. Ed. LENNENANN (1).

Ce mémoire est le développement de deux notes antérieures (3). L'auteur est parti de l'iodure butylique de fermentation. Cet iodure se transforme, par l'action de l'acétate d'argent, en acétate isobutylique, bouillant à 113-115° (736 millim.) et régénérant l'alcool isobutylique par la saponification. Mais si l'on chauffe cet iodure avec de l'acétate d'argent cristallisé et de l'acide acétique pur, on obtient un acétate bouillant de 82 à 100° et fournissant par la saponification du triméthylcarbinol bouillant de 80 à 85° et soluble en toute proportion dans l'eau.

Action de l'iodure isobutylique sur les oxydes d'argent et de mercure en présence d'acide acétique. — La réaction s'établit à la température ordinaire : il se forme du triméthylcarbinol et son acétate, de l'isobutylène et un peu d'un gaz non absorbable par la potasse. Ce procédé est le meilleur pour la préparation du triméthylcarbinol.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXII, p. 12. — Avril 1872.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 169 et 234.

On laisse tomber goutte à goutte, sur de l'oxyde d'argent, récemment précipité de 50 gr. d'azotate, un mélange de 30 gr. d'iode isobutylique et de 20 gr. d'acide acétique pur; on agite, on ajoute 20 autres grammes d'acide acétique et l'on chauffe à 100°, au réfrigérant ascendant. La réaction terminée, on ajoute de l'eau, on sépare le triméthylcarbinol et son acétate, et on saponifie celui-ci par de la potasse. Il ne reste plus qu'à déshydrater l'alcool et à le rectifier.

Le *bromure isobutylique*, qui bout à 92°,33 (densité à 16° = 1,2038), n'est pas attaqué par l'oxyde d'argent en présence d'acide acétique; mais avec l'oxyde de mercure, à 100°, la réaction donne du triméthylcarbinol.

Le *chlorure isobutylique*, obtenu par l'iode et l'acide chlorhydrique, à 100°, bout à 68°,5 (corrigé). Densité à 15° = 0,8798. Il n'agit pas sur l'oxyde d'argent ni sur l'oxyde de mercure, en présence d'acide acétique.

Le *bromure d'isobutylène* bout à 147° (corrigé, 149°,7). Densité à 17° = 1,809. C'est ce bromure qu'on obtient en faisant absorber par le brome le butylène produit par l'action de la potasse alcoolique sur l'iode d'isobutyle.

Transformation de l'iode isobutylique en chlorure de triméthylcarbinol. — On fait agir, en refroidissant, 17 gr. de chlorure d'iode sur 24 gr. d'iode isobutylique; on ajoute de l'eau au produit de la réaction, on distille et on purifie le chlorure formé, qui distille entre 46 et 52° (le chlorure normal bout à 77°,9, et l'isochlorure à 68°,5). Pour plus de certitude, ce chlorure fut saponifié, et l'on obtint le triméthylcarbinol.

Transformation de l'iode isobutylique en triméthylcarbinolamine. — On chauffe au bain-marie 50 gr. d'iode isobutylique avec 42 gr. de cyanate d'argent sec. On ajoute ensuite au mélange 60 gr. de potasse en poudre, et on distribue le mélange en plusieurs portions dans des tubes à combustion en faisant passer dans de l'acide chlorhydrique les vapeurs qui se dégagent. On obtient ainsi du *chlorhydrate de triméthylcarbinolamine* qui cristallise en tables microscopiques, carrées et transparentes. Il ne fond qu'au delà de 250°, et le sel fondu augmente considérablement de volume par la solidification en donnant une masse cristalline lamellaire et très-légère. Ce chlorhydrate peut être distillé. Il est déliquescent, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Ses solutions, saturées à l'ébullition, le laissent déposer sous la forme d'une poudre cristalline blanche.

La triméthylcarbinolamine est un liquide très-ammoniacal, brûlant avec une flamme éclairante, soluble en toutes proportions dans l'eau. Densité à 15° = 0,6987. Elle bout à 45-46° (740 millim.), tandis que la butylamine bout à 76°,5, et l'isobutylamine à 67°,5. La différence entre ces points d'ébullition est la même que pour les iodures butyliques.

L'azotite de triméthylcarbinolamine fournit du triméthylcarbinol par sa décomposition.

Transformation de l'isobutylamine en triméthylcarbinol. — L'isobutylamine, préparée d'après la méthode de M. Wurtz, bout à 67°,5. Densité à 15° = 0,7357. Son chlorhydrate forme une masse blanche déliquescence, fusible à 160°. Le chloroplatinate forme des lamelles brillantes, d'un jaune d'or, ou des tables rhombiques microscopiques.

Une solution de 11 gr. de chlorhydrate d'isobutylamine et de 16 gr. d'azotite d'argent fut distillée jusqu'à siccité, et l'on obtint ainsi du triméthylcarbinol.

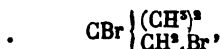
En rapprochant ce fait des faits analogues déjà connus, on peut dire que par la décomposition d'un azotate de monamine, on obtient un alcool qui renferme un groupe méthylique de plus, si c'est possible, que la monamine dont on est parti.

Le triméthylcarbinol pur, décrit par M. Butlerow, bout à 82°,94 (corrigé). Densité à 37° = 0,7792. Il se solidifie au-dessous de +20° et fond à 23°; cependant il éprouve facilement la surfusion. Il vaut mieux le déshydrater par la baryte pulvérisée que par le chlorure de calcium.

Transformation inverse du triméthylcarbinol en alcool isobutylique, par MM. Ed. LENNEMANN et V. de ZOTTA (1).

M. Butlerow a déjà réalisé cette transformation par l'action de l'amalgame de sodium sur le chlorhydrate de butylène dérivé du triméthylcarbinol. Les auteurs ont réussi à transformer le bromure de ce butylène en aldéhyde isobutylique.

M. Butlerow a montré que l'alcool isobutylique et le triméthylcarbinol fournissent un seul et même butylène donnant le même bromure :

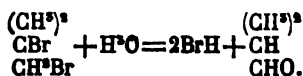


(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXII, p. 33. — Avril 1872.

identique avec le bromure de triméthylcarbinol bromé et avec le bromure d'isobutyle bromé. Ce dernier s'obtient par l'action du brome sur l'iodure d'isobutyle; il bout à 146-150°.

Cette identité étant établie, il est indifférent d'employer le bromure d'isobutylène dérivé du triméthylcarbinol ou de l'alcool isobutylique; c'est de ce dernier que sont partis les auteurs.

Le bromure d'isobutylène fut chauffé à 150° avec 20 vol. d'eau, et l'on obtint ainsi l'aldéhyde isobutylique:



Les caractères de cette aldéhyde ne laissent pas de doute sur sa nature; elle distillait à 62-65°. Pour lever tous les doutes, on transforma cette aldéhyde en acide isobutyrique caractérisé par son sel de calcium.

Comme cette aldéhyde fournit de l'alcool isobutylique par l'action de l'amalgame de sodium, on voit que la transformation inverse du triméthylcarbinol en alcool isobutylique est réalisable.

**Sur deux nouveaux acides sulfamidobenzoïques,
par M. P. GRIESS (1).**

On obtient ces deux acides en chauffant à 170° la solution de l'acide amidobenzoïque dans l'acide sulfurique fumant; la solution se prend en une bouillie cristalline. On redissout celle-ci dans l'eau bouillante, on neutralise par du carbonate de baryte et l'on évapore la solution filtrée jusqu'à cristallisation. Il se sépare du jour au lendemain des tables hexagonales allongées ou des prismes. Les eaux mères fournissent par une nouvelle concentration de grosses aiguilles blanches. Ces deux sels barytiques sont purs après une seconde cristallisation.

Le second de ces sels, qui est le plus abondant, fournit l'acide libre lorsqu'on sature d'acide chlorhydrique sa solution concentrée bouillante. L'acide cristallise par le refroidissement en lamelles hexagonales ou en mamelons peu solubles, même dans l'eau bouillante, à peu près insolubles dans l'alcool et dans l'éther. L'acide nitrique le transforme en un acide nitré soluble, avec mise en liberté d'acide sulfurique.

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 244. — 1872, n° 6.

Le sel barytique renferme $C^7H^3(AzH^3)O^3.SO^1Ba+3H^2O$; il ne se déshydrate complètement que vers 200°.

Pour isoler l'acide contenu dans le premier des sels barytiques, on transforme d'abord celui-ci, qui est peu soluble, en sel ammoniacal soluble qu'on décompose ensuite par l'acide chlorhydrique. Ce nouvel acide se dépose en lamelles quadrangulaires allongées, assez solubles dans l'eau bouillante et renfermant



tandis que l'acide précédent est anhydre. Son sel barytique ne renferme que $2H^2O$.

Ces mêmes acides sulfo-amidobenzoliques se forment aussi par l'action de l'acide sulfurique fumant sur l'acide cyanamidobenzolique (2) :



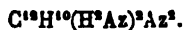
Les deux acides décrits par l'auteur sont probablement isomériques avec celui que MM. Limpricht et V. Uslar ont obtenu par réduction de l'acide nitrosulfurique (1).

**Sur la composition de la diphénine,
par Mlle Julie LEMONTOFF (2).**

La diphénine est une substance basique que Gerhardt et Laurent ont obtenue par réduction du dinitrazobenzol. Elle renferme, d'après eux :



L'auteur a repris l'étude de ce corps pour lequel il trouve tous les caractères indiqués. C'est un corps cristallisable, fusible à 145°, assez soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther. L'analyse a fait voir que ce corps renferme 2 atomes d'hydrogène de plus que ne l'admettaient Gerhardt et Laurent. Il représente donc le dérivé amidé de l'hydrazobenzol :



La diphénine forme des sels bien cristallisés, dont l'analyse est venue également confirmer la formule : $C^{12}H^{12}Az^4$.

Le *chlorhydrate*, $C^{12}H^{14}Az^4.2HCl$, est en écailles rouges formées d'aiguilles microscopiques. Il est peu soluble dans l'eau, encore

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. ix, p. 59.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 231. — 1872, n° 6.

moins dans l'acide chlorhydrique, qui le précipite de sa solution aqueuse à l'état cristallin.

L'azotate, $C^{12}H^{14}Az^4, 3HAzO^4$, cristallise en aiguilles rouges plus solubles que le chlorhydrate.

Si, au lieu de faire agir le sulfure ammonique bouillant en solution alcoolique sur le dinitrazobenzol, on opère à froid, on obtient un nouveau produit. Le mélange, d'abord presque noir, devient bientôt plus clair, et laisse déposer une poudre cristalline jaune qu'on lave à l'alcool froid et qu'on fait recristalliser dans l'alcool bouillant, qui l'abandonne en aiguilles jaunes, insolubles dans l'eau et dans les acides, fusibles à 220° . Ce composé ne diffère du dinitrazobenzol que par H^2 en plus. C'est donc de l'*hydrodinitrazobenzol* : $C^{12}H^6(AzO^2)^2Az^4H^2$, et sa formation vient confirmer la formule trouvée par l'auteur pour la diphénine.

Le dinitrazobenzol se comporte donc comme l'azobenzol lui-même. Les agents oxydants enlèvent facilement les 2 atomes d'hydrogène fixés et régénèrent le dinitrazobenzol.

L'hydrodinitrazobenzol se décompose entre 220 et 250° en dinitrazobenzol et nitraniline, identique avec celle qui dérive de la binitrobenzine :



Le sulfure ammonique bouillant le transforme, comme on pouvait s'y attendre, en diphénine. Ces deux produits, chauffés avec du sulfure ammonique en tubes scellés, fournissent la *β -phénylène-diamine* : $C^6H^4Az^2$.

Ainsi, le sulfure ammonique en solution alcoolique transforme successivement le dinitrazobenzol en dérivé hydrogéné, en diphénine et en phénylène-diamine résultant d'une fixation de H^2 sur la diphénine et de son dédoublement.

La diphénine, $C^{12}H^{14}Az^4$, présente la même composition que l'hydrazo-aniline que M. Haarhaus a obtenue par l'action de l'amalgame de sodium sur la nitraniline; mais l'hydrazo-aniline possède d'autres caractères; néanmoins elle se transforme également en *β -phénylène-diamine* par l'action du sulfure ammonique sous pression.

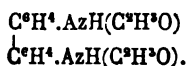
Faits relatifs à la benzidine, par M. J. STRAKOSCH (1).

L'acide azotique fumant agit sur la benzidine en donnant des

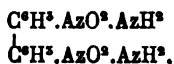
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 226. — 1872, n° 6.

dérivés oxydés du diphenyle, mais il ne donne pas de dérivé nitré. Mais on arrive facilement à obtenir la nitrobenzidine en préparant d'abord l'*acétobenzidine*. On fait bouillir au réfrigérant ascendant de l'acide acétique cristallisable avec de la benzidine. Le dérivé acétique se sépare peu à peu en aiguilles qui remplissent tout le liquide après le refroidissement. On le purifie par des lavages à l'éther et par recristallisation dans l'alcool bouillant.

L'*acétobenzidine* est insoluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Elle fond au delà de 300° et n'est pas distillable ; pourtant elle se sublime en partie. Elle renferme :



L'*acétobenzidine* se dissout dans l'acide azotique fumant ; l'addition d'eau en sépare une poudre jaune clair, solublée dans l'alcool bouillant et dans l'éther, qui constitue la *dinitracétobenzidine*. Elle est fusible au delà de 300° et sublimable. La potasse bouillante la transforme en *dinitrobenzidine* :

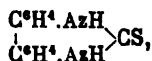


insoluble dans la potasse, et se séparant à l'état cristallin. La transformation est accusée par le changement de couleur du jaune au rouge. La dinitrobenzidine est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther ; elle se dépose de l'alcool en cristaux doués de reflets marbrés. Pour la purifier, on la dissout dans l'acide chlorhydrique bouillant ; la solution filtrée laisse déposer par le refroidissement le chlorhydrate en lamelles d'un jaune foncé, très-altérables, et qu'il faut sécher dans le vide. L'eau, la chaleur et les alcalis la dédoublent. La solution chlorhydrique, traitée par l'ammoniaque, laisse déposer la dinitrobenzidine en flocons qui ne fondent pas encore à 300°, mais qui se subliment en beaux cristaux.

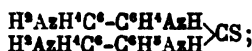
L'auteur n'a pas réussi à amidier ce dérivé nitré. Sa solution chlorhydrique, traitée par l'étain, se décolore, et l'on obtient un chlorure double incolore d'étain et de benzidine. Le sulfure ammonique transforme la dinitrobenzidine en produits noirs.

La benzidine en solution alcoolique, digérée à chaud avec du sulfure de carbone, laisse déposer, avec dégagement de H²S, des flocons d'un blanc jaunâtre, insolubles dans les dissolvants habi-

tuels, solubles dans l'acide sulfurique, qu'on lave à l'éther et au sulfure de carbone bouillants, et finalement à l'alcool froid. Ce corps renferme :



et peut-être faut-il doubler cette formule. Il se forme en même temps une petite quantité d'un corps soluble dans l'alcool bouillant, s'en séparant en cristaux microscopiques et renfermant :



c'est peut-être un produit intermédiaire.

Sur quelques dérivés du cymène, par M. Fr. LANDOLPH (1).

Le cymène a été préparé, d'après la méthode de M. Pott, par l'action du sulfure de phosphore sur le camphre.

Il appartient à la série *para*, car il donne par oxydation de l'acide toluïque et de l'acide téréphtalique.

Le cymène monobromé, $\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}.\text{CH}^3.\text{C}^6\text{H}^7$, a été obtenu en ajoutant du brome à du cymène refroidi, en présence d'un peu d'iode, distillant avec la vapeur d'eau et rectifiant. C'est un liquide limpide, bouillant à 228-229° (ou à 233-235°, toute la tige du thermomètre plongeant dans la vapeur). Densité à 17°, 5 = 1,269. Le brome y est retenu très-énergiquement. On n'a pas pu le transformer en diméthylpropylbenzine par l'action du sodium en présence de l'iodure de méthyle, ni en acide carboné par l'action du sodium en présence de CO^2 .

L'acide azotique étendu de 4 volumes d'eau le transforme facilement en *acide bromotoluïque* : $\text{C}^6\text{H}^3\text{Br} \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{CO}^2\text{H} \end{array} \right.$.

Cet acide cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles ou en lamelles. L'alcool bouillant, l'éther, le chloroforme le dissolvent facilement. Il fond à 203-204° et se sublime en larges aiguilles brillantes. L'amalgame de sodium lui enlève facilement son brome en donnant l'acide toluïque ordinaire, fusible à 176°.

Bromotoluate de calcium : $\text{Ca}(\text{C}^6\text{H}^3\text{BrO}^2)^2 + 3\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$. — Belles aiguilles arborescentes, peu solubles dans l'eau froide.

Sel de baryum. — Ressemble au précédent et renferme $4\text{H}^2\text{O}$.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 267. — 1872, n° 6.

Acide bromonitrotoluïque : $C^6H^3(AzO^2)Br \left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ CO^2H \end{array} \right.$ — Cet acide se sépare par l'addition d'eau à la solution de l'acide bromotoluïque dans l'acide azotique concentré. Il est soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose en aiguilles.

Il est soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine; sa solution dans l'alcool faible et bouillant l'abandonne en aiguilles ramifiées. Il fond vers 170-180°, mais en se décomposant. Son sel barytique cristallise difficilement dans l'eau; l'alcool faible l'abandonne en aiguilles groupées en étoiles :



L'auteur ne se prononce pas sur l'identité de l'acide bromotoluïque qu'il a décrit avec ceux que l'on connaît déjà. Cette identité ne paraît pas probable avec celui qu'a préparé M. Ahrens en partant du xylène du goudron, celui-ci donnant de l'acide isotoluïque par réduction. Il est sans doute identique avec celui qui dérive du paraxylène.

L'auteur n'a pas rencontré à côté du cymène le laurène que MM. Fittig, Kœbrig et Jilke ont signalé dans les produits de l'action du chlorure de zinc sur le camphre.

Sur la naphthaline carboxylamide, par M. P. de RAKOWSKI (1).

Cette amide se forme dans la préparation de l'acide naphtoïque par la méthode de M. Merz : décomposition de la cyanonaphtaline par la potasse alcoolique. Elle reste après l'épuisement par l'eau, et M. Merz l'avait prise pour de la naphthaline. Elle est peu soluble dans l'alcool bouillant et sublimable en aiguilles blanches se colorant à l'air. Son analyse a conduit à la formule $C^{10}H^7COAzH^2$. Ses propriétés sont les mêmes que celles de l'amide que M. Hofmann a obtenue par l'action de la soude alcoolique sur le nitrile correspondant. Cependant le point de fusion a été trouvé très-différent, c'est-à-dire à 128°, tandis que M. Hoffmann indique 244°. Cette amide est peu soluble dans les acides sulfurique et chlorhydrique étendus et bouillants; elle en cristallise inaltérée par le refroidissement.

Sa formation par la cyanaphtaline a lieu d'après l'équation



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 318. — 1872, n° 7.

CHIMIE APPLIQUÉE.

**Densité de quelques solutions salines,
par M. Deane FRANZ (1).**

Nous nous contenterons d'indiquer les résultats numériques auxquels est arrivé l'auteur, et nous renverrons au Mémoire original pour les détails d'expérimentation. Les tableaux de l'auteur sont dressés de centièmes en centièmes; nous les réduirons en indiquant les résultats de 2 en 2 pour 100.

Chlorure ferrique, à 17°,5.

Cent.	Densité.	Cent.	Densité.	Cent.	Densité.	Cent.	Densité.	Cent.	Densité.
2%	1,0146	14%	1,1054	26%	1,2155	38%	1,3411	50%	1,4867
4	1,0292	16	1,1215	28	1,2365	40	1,3622	52	1,5153
6	1,0439	18	1,1378	30	1,2568	42	1,3870	54	1,5439
8	1,0587	20	1,1542	32	1,2778	44	1,4118	56	1,5729
10	1,0734	22	1,1746	34	1,2988	46	1,4367	58	1,6023
12	1,0894	24	1,1950	36	1,3199	48	1,4617	60	1,6317

Chlorures de cobalt, de nickel et de cuivre. — 17°,5.

Centièmes.	CoCl ² .	NiCl ² .	CuCl ² .	Centièmes.	CuCl ² .
2%	1,0198	1,0198	1,0182	26%	1,3058
4	1,0396	1,0396	1,0364	28	1,3338
6	1,0595	1,0595	1,0548	30	1,3618
8	1,0795	1,0795	1,0734	32	1,3950
10	1,0997	1,0995	1,0920	34	1,4287
12	1,1228	1,1228	1,1178	36	1,4615
14	1,1460	1,1460	1,1436	38	1,4949
16	1,1711	1,1711	1,1696	40	1,5284
18	1,1977	1,1977	1,1958	»	»
20	1,2245	1,2245	1,2223	»	»
22	1,2547	1,2547	1,2501	»	»
24	1,2849	1,2849	1,2779	»	»
25	1,3002	1,3002	1,2918	»	»

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. série, t. v, p. 274. — 1872, n° 6 et 7.

Sulfate ferrique; alun de fer, de chrome. — 17°,5.

Centièmes.	3SO ⁴ .Fe ² O ³ .	Alun de fer.	Alun de chrome.	Centièmes.	3SO ⁴ .Fe ² O ³ .	Alun de chrome.
2°/o	1,0170	1,0108	1,0070	38°/o	1,4217	1,1767
4	1,0340	1,0216	1,0140	40	1,4506	1,1896
6	1,0512	1,0308	1,0209	42	1,4824	1,2078
8	1,0684	1,0386	1,0279	44	1,5142	1,2260
10	1,0854	1,0466	1,0342	46	1,5468	1,2460
12	1,1042	1,0548	1,0414	48	1,5808	1,2676
14	1,1230	1,0630	1,0486	50	1,6148	1,2894
16	1,1424	1,0716	1,0568	52	1,6508	1,3218
18	1,1624	1,0804	1,0656	54	1,6868	1,3542
20	1,1826	1,0894	1,0746	56	1,7241	1,3876
22	1,2066	1,0990	1,0850	58	1,7623	1,4220
24	1,2306	1,1086	1,0954	60	1,8006	1,4566
26	1,2559	1,1136	1,1060	62	„	1,4920
28	1,2825	1,1250	1,1172	64	„	1,5274
30	1,3090	1,1422	1,1274	66	„	1,5634
32	1,3368	„	1,1394	68	„	1,5998
34	1,3646	„	1,1514	70	„	1,6362
36	1,3927	„	1,1637			

Acétates.

Cent.	De soude.	De chaux.	De baryte.
2°/o	1,0116	1,0132	1,0174
4	1,0232	1,0264	1,0348
6	1,0341	1,0362	1,0500
8	1,0439	1,0426	1,0628
10	1,0538	1,0492	1,0758
12	1,0644	1,0562	1,0902
14	1,0750	1,0632	1,1046
16	1,0856	1,0708	1,1201
18	1,0910	1,0792	1,1363
20	1,1074	1,0874	1,1522

Acétates.

Cent.	De soude.	De chaux.	De baryte.
22°/o	1,1194	1,0976	1,1694
24	1,1314	1,1078	1,1866
26	1,1440	1,1189	1,2042
28	1,1572	1,1307	1,2222
30	1,1706	1,1426	1,2402
32	„	„	1,2622
34	„	„	1,2842
36	„	„	1,3075
38	„	„	1,3317
40	„	„	1,3558

Acide oxalique et oxalates acides : T = 17°,5.

Centièmes.	C ² H ² O ⁴ +2H ² O.	Bioxalate de potasse.	Quadroxalate de potasse.	Centièmes.	C ² H ² O ⁴ +2H ² O.
1°/o	1,0032	1,0055	1,0047	7°/o	1,0204
2	1,0064	1,0110	1,0093	8	1,0226
2,8	„	„	1,0131	9	1,0248
3	1,0096	1,0164	„	10	1,0271
4	1,0128	1,0218	„	11	1,0289
5	1,0160	1,0271	„	12	1,0309
6	1,0182	„	„	12,6	1,0320

Oxalate neutre de potasse.

Centièmes.	Densité.	Centièmes.	Densité.	Centièmes.	Densité.
2%	1,0134	10%	1,0656	18%	1,1175
4	1,0268	12	1,0784	20	1,1306
6	1,0401	14	1,0912	"	"
8	1,0529	16	1,1043	"	"

Densité des solutions de nitrates : T = 17°,5.

Cent.	$\text{Ca}(\text{AzO}^3)^2$	$\text{Fe}(\text{AzO}^3)^3$	$\text{Zn}(\text{AzO}^3)^2$	$\text{Cd}(\text{AzO}^3)^2$	$\text{Co}(\text{AzO}^3)^2$	$\text{Cu}(\text{AzO}^3)^2$
2%	1,0182	1,0160	1,0198	1,0212	1,0184	1,0180
4	1,0364	1,0320	1,0398	1,0424	1,0368	1,0360
6	1,0532	1,0472	1,0590	1,0618	1,0551	1,0550
8	1,0696	1,0620	1,0778	1,0798	1,0729	1,0746
10	1,0862	1,0770	1,0968	1,0978	1,0906	1,0942
12	1,1032	1,0934	1,1172	1,1194	1,1094	1,1142
14	1,1202	1,1098	1,1376	1,1410	1,1282	1,1342
16	1,1378	1,1268	1,1586	1,1640	1,1490	1,1561
18	1,1558	1,1440	1,1806	1,1888	1,1714	1,1799
20	1,1736	1,1612	1,2024	1,2134	1,1936	1,2037
22	1,1930	1,1812	1,2270	1,2418	1,2176	1,2279
24	1,2124	1,2012	1,2516	1,2702	1,2416	1,2521
26	1,2321	1,2212	1,2766	1,2987	1,2668	1,2775
28	1,2523	1,2416	1,3018	1,3277	1,2928	1,3057
30	1,2724	1,2622	1,3268	1,3566	1,3190	1,3299
32	1,2946	1,2838	1,3524	1,3890	1,3472	1,3575
34	1,3168	1,3054	1,3780	1,4214	1,3754	1,3841
36	1,3390	1,3286	1,4039	1,4572	1,4049	1,4124
38	1,3668	1,3512	1,4305	1,4972	1,4355	1,4424
40	1,3846	1,3746	1,4572	1,5372	1,4662	1,4724
42	1,4094	1,3982	1,4844	1,5812	"	1,5064
44	1,4342	1,4218	1,5118	1,6252	"	1,5404
46	1,4604	1,4465	1,5403	1,6701	"	"
48	1,4876	1,4719	1,5693	1,7155	"	"
50	1,5148	1,4972	1,5984	1,7608	"	"
52	1,5438	1,5272	"	"	"	"
54	1,5728	1,5572	"	"	"	"
56	1,6031	1,5892	"	"	"	"
58	1,6345	1,6232	"	"	"	"
60	1,6660	1,6572	"	"	"	"
62	"	1,6956	"	"	"	"
64	"	1,7340	"	"	"	"

Sur les propriétés réductrices de l'hydrogène et des vapeurs de phosphore, par M. B. BÉNAULT (1).

Lorsqu'on dirige un jet d'hydrogène froid sur une feuille de papier Berzelius imprégnée d'un sel oxydé d'argent, l'argent est ramené à l'état métallique et le papier noircit instantanément. Des caractères invisibles ou à peine colorés, tracés avec un de ces sels, apparaissent subitement sous l'action de ce gaz.

L'hydrogène ne réduit pas dans ces circonstances les chlorure, bromure, iodure, cyanure, sulfocyanure d'argent, à la condition que ces sels soient bien exempts de sels oxydés.

Si on trace des caractères ou si on imprime un dessin avec un chlorure ou un bromure alcalin (il est préférable d'employer un sel ammoniacal) sur un papier imprégné d'azotate d'argent et légèrement paraffiné, puis que l'on soumette ce papier à l'action de l'hydrogène, il noircira dans toute son étendue, sauf aux points où le chlorure ou le bromure ont formé un sel irréductible.

Le papier Berzelius devient moins perméable aux gaz par son immersion dans le sel d'argent oxydé, surtout si on lui a ajouté le sel de mercure contenant le même acide. Ainsi un mélange d'azotate ou d'arsénite de ces deux bases rend le papier imperméable à l'hydrogène. Il devient en même temps inaltérable à la lumière, si le milieu où il se trouve ne renferme pas de chlorure en suspension ou en vapeur.

Les traits blancs formés par le chlorure ou le bromure laissent passer les gaz avec facilité. Cette propriété permet d'obtenir un certain nombre d'épreuves du même dessin.

Si l'on place, en effet, une feuille sensibilisée sous le dessin primitif, on obtiendra sa reproduction en dirigeant perpendiculairement à sa surface un jet d'hydrogène. Ce gaz, ne passant qu'à travers les traits, réduit les points correspondants de la deuxième feuille, et l'on a en noir une épreuve directe du tracé primitif, qu'on veut fixer et virer.

À l'hydrogène on peut substituer avantageusement l'azote ou l'acide carbonique qui ont traversé préalablement un tube renfermant des fragments de phosphore; ces gaz noircissent alors non-seulement les sels oxydés d'argent, mais ceux de mercure et de cuivre. La quantité de phosphore entraînée est extrêmement faible,

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 984. — 1872.

de 0^m,8 à 1^m,2 pour 10 litres d'acide carbonique à des températures comprises entre 4 et 17°.

L'hydrogène se charge également de vapeurs de phosphore, mais en quantité un peu plus grande; de plus le phosphore, qui reste obscur dans le gaz carbonique, devient lumineux dans l'hydrogène purifié.

L'action de l'hydrogène chargé de phosphore est plus énergique que celle des autres gaz.

Sur un procédé de peinture décorative sur étain,
par **M. C. DANIEL** (1).

On prend une feuille d'étain aussi mince que possible, on l'étend sur une glace dont on a mouillé la surface pour faciliter l'étendage. La feuille constitue alors une surface très-lisse sur laquelle on effectue la peinture à l'huile. On laisse sécher, on vernit et on enlève la peinture avec son doublage d'étain pour la transporter de l'atelier dans le bâtiment où elle doit être appliquée. Cette peinture se transporte en rouleau comme le papier de tenture.

L'étain présente l'avantage d'être une substance hydrofuge. De plus, en raison de son extrême flexibilité, il épouse toutes les moulures et les contours les plus variés. Avant de l'appliquer, on étend sur la muraille ou la boiserie une mixtion hydrofuge.

La peinture-étain peut également remplacer la dorure. On applique à l'atelier l'or sur la feuille d'étain, avec l'apprêt ordinaire; puis on la transporte sur les objets à décorer. L'avantage de cette dorure, c'est d'être rebelle à toute oxydation (2).

Études sur les marais salants et l'industrie saunière du Portugal,
par **M. A. GIRAUD** (3).

Le Portugal est un pays saunier par excellence. Il produit annuellement 250 000 tonnes d'un sel très-recherché. Les centres d'exploitation sont Sétubal, Lisbonne, Aveiro et les Algarves.

La disposition des marais à Sétubal est d'une simplicité surprenante. Ils représentent une vaste cuvette de 1 à 2 hectares divisés

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 1229.

(2) M. Dumas a fait remarquer au sujet de ce nouveau procédé que les Chinois utilisent l'étain d'une manière analogue. Le plus souvent ce qu'on prend sur les objets en laque pour des dorures n'est qu'une feuille d'étain donnant le brillant métallique, recouverte d'un vernis jaune donnant la couleur de l'or.

(3) *Comptes rendus*, t. LVXIV, p. 1195.

en carrés de 100 à 150 m. de superficie et de 20 centim. de profondeur, isolés les uns des autres par des chemins de 1 m. de large et communiquant avec un grand réservoir destiné à emmagasiner l'eau de mer. Cette eau arrive directement dans les carrés, s'y évapore et y dépose le sel sans concentration ni purification préalables. En automne, on recouvre le marais en entier de 50 à 60 centim. d'eau. Au printemps, cette eau s'évapore, et au mois de juin, les chaussées se découvrent. Les carrés sont alors nettoyés, puis abandonnés à eux-mêmes, et de temps à autre rafraîchis à l'aide de nouvelles eaux.

Sous l'influence des vents de nord-est qui règnent à cette époque, l'évaporation est très-rapide, et, après une vingtaine de jours, on trouve sous chaque carré une couche de 4 à 5 centim. *presque sèche*. C'est la première récolte. On lève ce sel, on fait arriver de l'eau dans les réservoirs, et, vingt jours après, on procède à une deuxième récolte de 2 à 3 centim. de hauteur. Mais pour celle-ci on ne laisse pas évaporer jusqu'à siccité, et le sel est recouvert de 2 centim. d'eau mère. On lève le sel en laissant les eaux mères. Si la saison est favorable, on tente une troisième récolte, et en septembre on inonde le marais.

Les choses se renouvellent ainsi chaque année, et comme les eaux mères restent toujours sur le marais, on devrait penser que l'accumulation des sels magnésiens doit rendre la saunaison impraticable. Pourtant il n'en est rien. La première hypothèse qui se présente est que la première récolte est très-chargée en sels magnésiens. Néanmoins l'analyse montre qu'il n'en est pas ainsi, que ce sont les sels de la seconde récolte qui sont le plus chargés de magnésie :

	I		II	
	1 ^{re} récolte.	2 ^e récolte.	1 ^{re} récolte.	2 ^e récolte.
Matières insolubles.....	0,015	0,030	0,022	0,047
Sulfate de chaux.....	1,087	2,081	1,107	1,298
Sulfate de magnésie....	0,268	1,881	0,477	1,789
Chlorure de magnésium.	0,097	1,824	0,434	2,000
Chlorure de sodium....	98,533	94,184	97,960	94,866
	100,000	100,000	100,000	100,000

Les sels de la première récolte sont comparables à ceux de la Méditerranée; ceux de la seconde se rapprochent de nos sels de l'Ouest.

La disparition des sels magnésiens paraît résulter d'un phénomène particulier dont le sol du marais serait la cause déterminante. Sur le fond du marais de Sétubal se développe de temps immémorial un feutre compacte dû à la végétation d'une conferve marine, et qui, au dire des sauniers, est indispensable à la production des récoltes. C'est là sans doute l'agent de cette épuration, qui serait le résultat d'une dialyse, plus active pour les sels magnésiens que pour le chlorure de sodium, et se produisant surtout dans le courant de l'hiver.

L'auteur a vérifié cette supposition en soumettant à la dialyse une solution de chlorure de sodium et de chlorure de magnésium. Le dialyseur reposait sur une couche de sable mouillé pour la même solution. Il a constaté que la proportion de chlorure de magnésium augmentait dans le sable et diminuait dans le dialyseur.

Le procédé suivi sur les marais de Lisbonne est une sorte de compromis entre le procédé de nos salines de la Méditerranée et le procédé de Sétubal. A Aveiro le procédé est le même que dans nos salines de l'Ouest. Voici la composition de ces sels, qui sont d'une blancheur parfaite :

	Sels de Lisbonne.		Sels d'Aveiro.	
	1 ^{re} récolte.	2 ^e récolte.	Enflaconnés de suite.	Égouttés par un an de meul.
Matières insolubles.....	0,045	0,008	0,067	0,396
Sulfate de chaux.....	1,538	1,471	0,645	0,640
Sulfate de magnésie....	0,565	2,337	0,903	0,165
Chlorure de magnésium:	0,777	2,151	1,134	0,181
Chlorure de sodium....	97,075	94,033	97,251	98,618
	100,000	100,000	100,000	100,000

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 7 JUIN 1872.

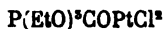
Présidence de M. Schützenberger.

M. LECOQ DE BOISBAUDRAN indique le procédé qu'il a suivi pour extraire le césium et le rubidium de la lépidolithe. Il attaque ce minéral par de l'acide fluorhydrique et sépare le césium du rubidium, après les avoir isolés, en se basant sur la différence de solubilité des bitartrates.

M. WILLM rappelle le moyen de séparation recommandé par M. SHARPLES et qui est basé sur l'action du chlorure stannique. Ce sel forme avec le chlorure de césium un chlorure double cristallin très-peu soluble.

M. GUIGNET pense qu'on pourrait pour cette extraction utiliser l'action de l'acide sulfurique et séparer les alcalis à l'état d'aluns. Ce procédé lui avait bien réussi pour retirer la potasse des feldspaths.

M. SCHUTZENBERGER continue l'étude des dérivés platiniques du trichlorure de phosphore. Le composé $P(C^2H^5O)_3PtCl^3$ se combine directement avec certains corps diatomiques, notamment avec l'éthylène et avec l'oxyde de carbone. Avec ce dernier on obtient un corps huileux



analogue aux combinaisons



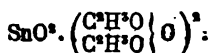
décrites antérieurement. Avec le chlore et le bichlorure phosphoreux PCl^3PtCl^3 on obtient un composé très-fusible, se dédoublant par la chaleur en protochlorure de phosphore et chlorure platinique. Les combinaisons



se combinent à l'ammoniaque ou aux ammoniaques composées, notamment à la toluidine.

Le corps $P(EtO)^3PCl^3.C^7H^9Az$ se transforme par l'action de la potasse dans l'hydrate correspondant, qui constitue une masse cristalline blanche et a été étudié par M. SAILLARD.

M. SCHUTZENBERGER décrit ensuite, au nom de M. LAURENCE, l'action de l'anhydride acétique sur les acides stannique et métastannique. On obtient des houppes cristallines instables renfermant



M. RIBAN entretient la Société de ses nouvelles recherches sur les aldéhydes condensées avec élimination d'eau.

Il propose, pour obtenir ces composés, une méthode rationnelle et générale de préparation qui consiste à chauffer, à une température convenable et en vase clos, les aldéhydes avec un métal susceptible de décomposer l'eau, et notamment avec du zinc en copeaux. Il se forme des aldéhydes condensées de l'hydrate d'oxyde de zinc et de l'hydrogène qui se dégage.

Avec l'aldéhyde ordinaire, on obtient : un peu d'aldol, de l'aldéhyde crotonique, et un corps nouveau représentant 3 molécules d'aldéhyde moins H^2O , dont la formule est $C^6H^{10}O^2$. Ce corps, qui possède l'odeur de certaines menthes sauvages, bout vers 205° et se combine aux bisulfites alcalins. Il fournira peut-être de la benzine par une élimination convenable d'eau. Il se forme, en outre, des produits supérieurs de condensation.

Avec l'aldéhyde valérique, on obtient : la valéraldéhyde bicondensée moins H^2O que MM. Borodine et Riban ont déjà obtenue par une autre méthode; il se forme, en outre, des produits supérieurs de condensation.

L'aldéhyde benzoïque donne également lieu à la formation d'hydrate de zinc; mais l'hydrogène ne se dégage pas et reste fixé sur les produits, en même temps qu'une forte proportion d'oxyde de zinc entre en combinaison pour former des composés que l'on peut isoler des produits obtenus.

Le sodium agit avec énergie sur les aldéhydes, et c'est par l'étude de l'action de ce corps que ce travail fut commencé. Avec l'aldéhyde ordinaire, et après élimination du sodium par l'acide chlorhydrique, on obtient, par évaporation dans le vide, un corps blanc qui reste inaltéré si on évite de le chauffer. Son degré de condensation n'a pu encore être fixé avec certitude.

En agissant sur l'aldéhyde valérique, le sodium donne le produit

bicondensé moins H^2O , ainsi que l'auteur l'a déjà constaté dans son travail sur les pouvoirs rotatoires dans la série amylique.

M. Riban poursuit ses recherches sur les composés que nous avons énumérés, ainsi que l'étude de la méthode de condensation qu'il vient de signaler.

M. SCHUTZENBERGER, à l'occasion de cette communication, exprime ses vues sur la constitution des combinaisons aldéhydiques des bisulfites.

Ces combinaisons correspondent à l'acide hydrosulfureux $SO \begin{cases} H \\ OH \end{cases}$ et la combinaison benzoïque, par exemple, peut s'écrire $SO \begin{cases} C^7H^5O \\ NaO \end{cases}$.

M. MAUMENÉ poursuit ses critiques relatives à quelques travaux récents. D'après sa nouvelle théorie, le phosphore de fer décrit récemment par M. Sidot renferme non Fe^3P , mais $Fe^{77}P$.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Recherches sur l'action réciproque de quelques métaux et de l'iodure d'acétyle, par M. H. GAL.

Dans son dernier numéro de l'année 1871, le *Bulletin de la Société chimique* contient un extrait d'un travail de MM. Wislicenus et Ponomareff relatif à l'action du cuivre et de l'argent sur l'iodure d'acétyle; il y a quelques années, j'ai fait des recherches analogues et j'ai même communiqué à la Société les résultats auxquels j'étais parvenu. Les métaux que j'ai employés ne sont ni le cuivre ni l'argent dont se sont servis MM. Wislicenus et Ponomareff. Ceux dont j'ai étudié l'action sur l'iodure d'acétyle sont le zinc, le sodium, l'étain, le mercure.

Le zinc en grenaille et le sodium en fragments agissent très-vivement sur l'iodure d'acétyle; il n'en est pas de même de l'étain et du mercure, qui donnent naissance à une réaction bien moins vive.

Les produits que fournit l'iodure d'acétyle au contact de ces différents métaux ne sont pas les mêmes; tantôt on obtient de l'acide acétique cristallisable, tantôt de l'acide acétique anhydre.

Dans l'un des cas, il se forme en même temps une petite quantité d'un liquide insoluble dans l'eau et plus léger que cette substance;

dans l'autre on peut séparer une faible portion d'un composé également insoluble, mais plus lourd que l'eau.

Ces deux produits, dont l'étude pourrait présenter quelque intérêt, ne prennent naissance qu'en très-faible proportion. Ainsi, avec 500 gr. environ d'iodure d'acétyle, j'ai à peine obtenu 1 cent. cube de ces corps. J'ai pu constater cependant que l'un d'eux se combinait au brome avec une grande énergie et fournissait un produit solide cristallisant avec la plus grande facilité.

Sur le chlorobromure et sur le chloriodure de propylène,
par MM. C. FRIEDEL et R. D. SILVA.

Ayant eu besoin de préparer des quantités assez considérables de chlorure de propylène, nous avons cherché à simplifier cette préparation de diverses manières. Nous avons essayé d'abord de transformer le bromure de propylène en chlorure, par l'action du bichlorure de mercure. On sait que ce réactif a servi à M. Oppenheim (1) pour transformer l'iodure d'allyle en chlorure, et que l'un de nous a montré qu'il peut également servir à passer des iodures de silicium aux chlorures correspondants. Nous en avons fait également usage pour préparer le chlorure d'isopropyle à l'aide de l'iodure.

Le bichlorure de mercure réagit en effet sur le bromure de propylène lorsqu'on chauffe ces deux corps ensemble dans un appareil à reflux, au bain d'huile, à la température d'ébullition du bromure. Mais, quelle que soit la durée de l'opération, le liquide que l'on obtient en distillant le mélange n'est pas du chlorure de propylène. Ce n'est pas non plus un mélange de chlorure et de bromure, mais bien un composé défini renfermant 1 atome de brome et 1 atome de chlore, et ayant pour formule C^3H^5ClBr . C'est donc un chlorobromure de propylène.

Si l'opération a été suffisamment prolongée, c'est-à-dire si elle a duré de huit à dix heures pour 200 gr. de bromure mis en présence d'un excès de bichlorure de mercure, le chlorobromure s'obtient à peu près pur du premier coup et bout en entier entre 119 et 121°.

Pour nous assurer que nous n'avions pas affaire à un mélange, molécule pour molécule, présentant un phénomène d'adhésion analogue à celui que M. Bauer a signalé pour les bromures d'éthylène et de propylène, et à celui que MM. Friedel et Crafts ont trouvé

(1) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 1085.

dans les produits chlorés du silicium-éthyle, nous avons mélangé 5 gr. de chlorure de propylène avec 9 gr. de bromure. Nous avons soumis ce mélange à la distillation fractionnée, et après sept ou huit distillations nous l'avons séparé en trois portions :

Entre 96 et 100° (chlorure de propylène), nous avons recueilli	3 ^{gr} ,5
» 100 et 138	1 ,3
» 138 et 141 (bromure de propylène)	7 ,0
	11 ^{gr} ,8

On voit que la séparation du chlorure et du bromure se fait facilement et avec autant de netteté qu'on peut l'espérer par la distillation fractionnée. Le produit bouillant entre 119 et 121° n'est donc pas un mélange.

Ce qui le prouve encore mieux que l'expérience précédente, c'est l'action qu'exerce sur lui la potasse alcoolique.

Lorsqu'on chauffe doucement le chlorobromure de propylène avec la potasse alcoolique, on voit se dégager un corps très-volatil brûlant avec une flamme verte, que l'on peut condenser dans un récipient refroidi avec la glace, et qui bout entre 25 et 30°.

Ce corps se combine avec le brome, en faisant un bruit pareil à celui d'un fer chaud plongé dans l'eau. Le composé formé bout à la température de 170°. Ce dernier produit a été analysé et a donné les nombres suivants :

Matière employée.....	0 ^{gr} ,421	{ Acide carbonique....	0 ^{gr} ,239
		{ Eau.....	0 ,0875

soit en centièmes :

		Théorie. (C ³ H ⁴ Cl.Br).
C.....	15,48	15,22
H.....	2,30	2,15

Le propylène chloré provenant de l'action de la potasse alcoolique sur le chlorobromure de propylène a été traité par le chlore à l'ombre et a donné du propylène bichloré bouillant entre 92 et 96°.

Ce dernier a donné à l'analyse :

Matière.....	0 ^{gr} ,3175	{ Acide carbonique.....	0 ^{gr} ,374
		{ Eau.....	0 ,115

soit en centièmes :

		Théorie. (C ³ H ⁴ Cl ²).
C.....	32,15	32,43
H.....	4,04	3,60

Le propylène bichloré s'est combiné avec le brome et a fourni un chlorobromure passant entre 200 et 205°.

Ce dernier a donné à l'analyse :

Matière employée....	0 ^{gr} ,4475	{ Acide carbonique... 0 ^{gr} ,2215
		{ Eau..... 0 ,066

ou en centièmes :

		Théorie. (C ⁴ H ⁴ Cl ¹ Br ³).
C.....	13,49	13,28
H.....	1,47	1,47

Le corps volatil est donc identique avec le propylène chloré, qui s'obtient par l'action de la potasse alcoolique sur le méthylchloracétol et sur le chlorure de propylène. Il ne s'est pas formé en même temps de propylène bromé, ainsi que cela aurait eu lieu nécessairement si le liquide bouillant à 120° avait été un mélange.

La même réaction nous indique quelle doit être la constitution du chlorobromure de propylène. Le propylène chloré, se dérivant à la fois du méthylchloracétol et du chlorure de propylène, a une constitution exprimée par la formule CH³.CCL.CH³. Des deux formules que l'on pourrait attribuer au chlorobromure,



la première est exclue par la transformation en propylène chloré, et c'est la deuxième qui doit être adoptée.

Le chlorobromure de propylène est un liquide limpide et incolore, bouillant à 120°. Sa densité est à 0° de 1,585, et à 16° de 1,475.

Sa densité de vapeur a été trouvée de 5,52. Théorie, 5,45.

L'opération a été faite par le procédé de Gay-Lussac modifié par M. Hofmann. Voici les données de l'expérience :

		{ Volume de la vapeur	123 ^{cc} ,85
		{ Température de la vapeur	
		{ (alcool amylique).....	129°
Matière employée.	0 ^{gr} ,3475	{ Pression barométrique . . .	766 ^{mm} ,0
		{ Tension de la vapeur (cor-	
		{ rigée).....	438 ^{mm} ,14
		{ Température extérieure...	21°

Les analyses ont donné :

1 ^o Matière (bouillant de 119 à 121°)	0 ^{gr} ,3325	{ Acide carbonique.....	0 ^{gr} ,2745
		{ Eau	0 ,1175
2 ^o Matière (bouillant de 120 à 121°)	0 ,309	{ Acide carbonique,	0 ,2555
		{ Eau.....	0 ,1075
3 ^o Matière.....	0 ,4195	{ Mélange de chlorure et	
		{ de bromure d'argent.	0 ,8735
4 ^o Matière (119 à 121°).	0 ,508	{ Mélange de chlorure et	
		{ de bromure d'argent.	1 ,067

ou en centièmes :	I	II	III	IV	Théorie. C ³ H ⁵ ClBr.
C.....	22,52	22,56	»	»	22,85
H.....	3,92	3,86	»	»	3,82
Cl + Br.	»	»	72,55 (1)	72,65	73,33

Nous avons dit plus haut qu'en chauffant à l'ébullition le bromure de propylène avec le chlorure de mercure, on ne le transforme qu'en chlorobromure. Si l'on opère en vase clos et à une température de 170°, on peut réaliser une transformation complète en chlorure de propylène; mais le mélange noircit fortement, et il se produit toujours une quantité assez notable de propylène chloré et d'acide chlorhydrique. On ne peut guère se servir de cette méthode comme moyen de préparation du chlorure de propylène.

Nous nous sommes proposé de rechercher si cette méthode de préparation de composés chlorobromés était générale, et nous l'avons appliquée au bromure d'éthylène. Ce dernier ne réagit pas à l'ébullition sur le bichlorure de mercure.

Chauffé, en tube scellé, pendant plusieurs heures, d'abord à 150°, puis à 180°, il se transforme complètement en chlorure d'éthylène.

57 gr. de bromure d'éthylène ont fourni ainsi 28 gr. de chlorure d'éthylène bouillant vers 84°. Ils devaient en donner 30 gr.

Le chlorure d'éthylène formé a été analysé et a donné :

1 ^o Matière (bouillant de 84 à 85°,5).....	0 ^o ,8775	{ Acide carbonique	0 ^o ,331
		{ Eau	0 ,1185
2 ^o Matière (82 à 83°,5).	0 ,409	{ Acide carbonique	0 ,360
		{ Eau	0 ,1525

ou en centièmes :	I	II	Théorie. C ² H ⁴ Cl.
C.....	23,91	24,04	24,24
H.....	3,49	4,14	4,04

Nous avons chauffé également à l'ébullition le bromure d'amylène avec le bichlorure de mercure. Le mélange noircit avec dégagement de vapeurs acides, et il est impossible de séparer par distillation des produits présentant un caractère de pureté.

Chloriodure de propylène. — M. Maxwell Simpson a décrit (2) un chloriodure de propylène qu'il a obtenu par l'action du chlorure d'iode en solution aqueuse sur le propylène gazeux. D'après lui,

(1) On a supposé que le mélange renfermait une molécule de chlorure d'argent pour une de bromure.

(2) *Bulletin de la Société chimique* [1], t. v, p. 500. — 1863.

c'est un liquide incolore non distillable, que la potasse alcoolique dédouble en iodure de potassium et en un liquide très-volatil, qui est probablement le chlorure d'allyle C^3H^5Cl .

Nous avons pensé que ce corps se prêterait à la facile préparation du chlorure de propylène, corps qu'il n'est pas très-commode de préparer directement par l'action du chlore sur le propylène. Nous en avons obtenu une quantité assez considérable en faisant passer dans une solution aqueuse concentrée et limpide de protochlorure d'iode du gaz propylène, dégagé par l'action de l'acide chlorhydrique et du zinc, sur une solution alcoolique d'iode d'allyle. En opérant ainsi, nous avons vu bientôt se déposer au fond des vases renfermant le chlorure d'iode une huile lourde, que nous avons séparée, lavée à l'eau et séchée. Ce liquide a passé à la distillation dans le vide, sans aucune décomposition; il a distillé, de 40 à 43°, sous une pression de 10 à 12 mm. de mercure.

Il était parfaitement incolore, et a pu ensuite être distillé sous la pression ordinaire, sans décomposition. Il a passé à 149°. On a trouvé la densité à 0° = 1,933, et à 25° = 1,889.

Il est resté, après distillation de ce produit, un autre liquide beaucoup moins volatil. Le produit recueilli entre 149 et 150° a donné à l'analyse les nombres suivants :

Matière employée....	0 ^r ,3625	Acide carbonique....	0 ^r ,2385
		Eau.....	0,102
ou en centièmes :			
	i	Théorie.	
		C^3H^5Cl .	
C.....	17,94	17,60	
H.....	3,12	2,93	

Ce chloriodure de propylène a été traité par la potasse alcoolique, en vase-clos, au bain-marie, pendant environ cinq heures. On a ensuite distillé, en recueillant le produit dans un matras refroidi avec un mélange réfrigérant. Le produit recueilli a été lavé avec de l'eau glacée, à plusieurs reprises, desséché et distillé.

Il a passé à la distillation entre 25 et 28°. Traité par le brome, il a fourni un bromure de propylène chloré bouillant vers 170°. Il est donc identique avec le propylène chloré dérivé du méthylchloracétol. Ce mode de décomposition semble établir que la constitution du chloriodure de propylène peut être exprimée par la formule



et que le chloriodure et le chlorobromure de propylène se correspondent.

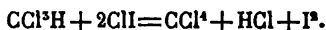
Le chloroiodure d'éthylène, chauffé à 100°, en vase clos, pendant seize à vingt heures, avec le bichlorure de mercure en quantité convenable, fournit facilement le chlorure de propylène.

Lorsqu'au lieu d'employer le chlorure d'iode en solution on emploie le protochlorure d'iode sec, distillant à 100°, ce n'est plus le chloroiodure de propylène qui se produit, mais bien le chlorure de propylène. Dans ce cas, le chlorure d'iode réagit sur le chloroiodure formé et le décompose avec mise en liberté d'iode.

Sur l'action du chlorure d'iode sur le chloroforme et sur les iodures des radicaux alcooliques et du brome sur le chloroforme, par MM. C. FRIEDEL et R. D. SILVA.

Action du chlorure d'iode sur le chloroforme. — Nous étant proposé de préparer un chloroiodure de carbone, nous avons pensé qu'il serait possible d'obtenir ce corps en faisant réagir le protochlorure d'iode sec sur le chloroforme. Il semblait que ce réactif pouvait fournir le chloroiodure cherché, avec production d'acide chlorhydrique. Les faits n'ont pas réalisé cette espérance; mais quelques-uns des résultats obtenus nous semblent néanmoins devoir être mentionnés.

Nous avons chauffé du chloroforme avec le chlorure d'iode, molécule pour molécule, dans un tube scellé, à 160-170°, pendant plusieurs jours, en ouvrant de temps à autre le tube pour laisser échapper l'acide chlorhydrique formé. Nous avons bientôt reconnu qu'il se produisait un dépôt abondant d'iode. Quand la réaction a été terminée, nous avons constaté que le produit débarrassé de l'iode renfermait encore beaucoup de chloroforme inattaqué, et en même temps un liquide bouillant à une température plus élevée et paraissant être du chlorure de carbone. La réaction se produisant avec élimination d'iode, il s'ensuivait qu'une molécule de chlorure d'iode était insuffisante pour la compléter, et nous avons ajouté au liquide une proportion suffisante de chlorure d'iode, puis chauffé encore pendant quelque temps à la même température. L'iode ayant été dissous à l'aide de la potasse et du sulfite de soude, il est resté un liquide qui a passé en entier à la distillation entre 75 et 80°. C'est du tétrachlorure de carbone caractérisé par toutes ses propriétés. La réaction s'est donc faite suivant l'équation



Un fait qui mérite d'être remarqué et qui semble donner la clef

de cette réaction, qui paraît anormale au premier abord, est la présence dans le chlorure de carbone d'une très-faible proportion d'un corps iodé bouillant à une température plus élevée et restant mélangée avec les dernières portions du chlorure de carbone. Il nous paraît probable que ce corps est le chloroiodure cherché et le premier produit de la réaction, qui se passerait alors suivant l'équation



Le chloroiodure formé serait à son tour attaqué par le chlorure d'iode, avec substitution du chlore à l'iode et mise en liberté de l'iode :



Nous avons constaté en effet que le chlorure d'iode agit avec la plus grande facilité sur les iodures des radicaux alcooliques et les transforme en chlorures avec dépôt d'iode. Cette réaction se produit à froid pour les iodures de méthyle et d'éthyle et peut même servir à préparer instantanément les chlorures correspondants.

Nous trouvons également là l'explication d'une autre réaction que nous avons constatée. Lorsqu'on fait passer du gaz éthylène ou du gaz propylène dans le protochlorure d'iode sec, on voit se déposer de grandes quantités d'iode, et l'on obtient, non pas les chloroiodures d'éthylène ou de propylène, mais les chlorures de ces deux radicaux. Il nous paraît probable que les chloroiodures se forment à l'origine, mais que le chlorure d'iode en excès décompose ces chloroiodures, comme les iodures, avec dépôt d'iode et formation de chlorures. Là encore nous avons constaté que les chlorures formés renferment une petite quantité d'un produit iodé bouillant à une température plus élevée qu'eux.

ACTION DU BROME SUR LE CHLOROFORME (1). — N'ayant pas réussi à préparer le chloroiodure de carbone, nous avons fait réagir le brome sur le chloroforme pour obtenir le chlorobromure CCl^3Br . Les deux liquides ont été chauffés ensemble vers 170° , en tubes scellés; on a eu soin d'ouvrir le tube de temps à autre pour laisser échapper l'acide bromhydrique formé. La réaction étant terminée, on a lavé à la potasse étendue et à l'eau, séché au chlorure de calcium et distillé. Après deux ou trois rectifications, le produit a passé de 103 à 104° , sous la pression de 752^{mm} .

(1) M. Paterno a étudié la même réaction que nous avons annoncée à la Société chimique, en juillet 1871. (Voyez, Paterno, *Bulletin de la Société chimique* [2], t. xvii, p. 212).

Ce corps a donné à l'analyse :

1 ^o Matière employée	{	Acide carbonique.....	0 ^{gr} ,0675
de 102 à 106°... 0 ^{gr} ,302		Eau.....	0 ^{gr} ,006
2 ^o Matière employée. 0 ^{gr} ,368	{	Acide carbonique.....	0 ^{gr} ,0835
		Eau.....	0 ^{gr} ,019

ou en centièmes :

	I	II	Théorie. CCl ³ Br.
C.....	6,09	6,18	6,04
Br, Cl.....	»	»	93,96

C'est donc bien le chlorobromure de carbone CCl³Br.

C'est un liquide limpide, d'une odeur rappelant celle du tétrachlorure de carbone. Il se colore légèrement en jaune-rougeâtre à la lumière et prend alors une légère odeur de brome. Densité à 0° = 2,063 et à 25° = 2,016.

Ce chlorure, mélangé d'éther, ayant été mis en contact avec le sodium, a été attaqué lentement; on a constaté que le chlore était enlevé en même temps que le brome. On n'a pas cherché les produits formés.

On a chauffé le chlorobromure à l'ébullition sur un fragment de sodium, sans qu'il se soit produit aucune réaction. En chauffant avec un très-petit fragment de potassium, environ 2 ou 3 décigrammes du chlorobromure, on a eu une violente explosion qui a brisé en mille pièces le tube ouvert dans lequel se faisait l'expérience.

**Sur une nouvelle base organique dérivée des sucres,
par M. G. BOUCHARDAT.**

On connaît un certain nombre de bases organiques artificielles renfermant de l'oxygène au nombre de leurs éléments. Ces composés ont été préparés au moyen d'alcools polyatomiques. Tels sont : 1^o la glycéramine (1) obtenue au moyen des éthers chlorhydrique et bromhydrique de la glycérine; 2^o les bases oxyéthyléniques (2) préparées au moyen de la chlorhydrine du glycol.

J'ai également obtenu un alcali puissant, la dulcétamine,



en faisant réagir l'ammoniaque sur les éthers chlorhydriques et bromhydriques de la dulcité C¹⁵H¹⁴O¹².

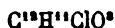
(1) Berthelot et de Luca, *Ann. Chim. et Phys.*, t. XLVIII, p. 317.

(2) Wurtz, *Bulletin de la Société chimique*, 1859, p. 112.

La composition de tous ces composés les rapproche des alcaloïdes naturels, et l'on peut vraisemblablement envisager ces derniers produits comme faisant partie de séries de bases organiques azotées et oxygénées dont les termes les plus simples sont précisément la glycéramine, l'oxyéthylamine et la dulcitamine.

La dulcitamine est la base organique simple connue qui renferme la plus forte proportion d'oxygène au nombre de ses éléments.

On prépare le chlorhydrate de dulcitamine en chauffant à 100° pendant six heures 1 partie de dulcitane monochlorhydrique



et 10 parties d'alcool saturé de gaz ammoniac. Il ne se sépare pas de sel ammoniac. Le produit de la réaction est composé de chlorhydrate de dulcitamine, d'un peu de dulcitane et de chlorhydrate d'ammoniaque en quantité correspondant à la dulcitane régénérée. On sépare le chlorhydrate d'ammoniaque au moyen de l'alcool absolu; l'on ajoute ensuite de l'éther à la solution alcoolique de chlorhydrate de dulcitamine, de façon que les deux liquides ne se mélangent que très-lentement. On obtient le chlorhydrate de la base sous forme de longues aiguilles. La formation du chlorhydrate de dulcitamine a lieu d'après l'équation suivante :

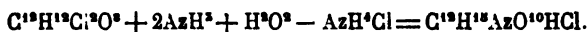


Il y a fixation des éléments de l'eau en même temps que de l'ammoniaque, de sorte que l'on obtient un dérivé de la dulcite et non pas de la dulcitane. La même particularité se présente d'ailleurs dans la préparation de la glycéramine au moyen de l'épichlorhydrine.

Le chlorhydrate de dulcitamine est très-peu soluble dans l'alcool éthéré; il est très-soluble dans l'alcool et dans l'eau. On ne l'obtient que très-difficilement à l'état cristallisé, par l'évaporation de pareilles solutions. Sa solution aqueuse est neutre au papier de tournesol; elle a une saveur à peine sucrée.

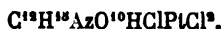
Le chlorhydrate de dulcitamine, traité par l'oxyde d'argent en présence de l'eau, fournit la dulcitamine à l'état libre. C'est une base puissante qui déplace l'ammoniaque de ses combinaisons; ses solutions bleussent énergiquement le papier de tournesol rouge; elles attirent l'acide carbonique de l'air; par l'évaporation, la dulcitamine se présente sous la forme d'un sirop cristallisable presque solide. Elle forme, avec les acides, des sels neutres difficilement cristallisables.

La dulcitammine prend également naissance quand on fait agir l'ammoniaque sur la dulcité dichlorhydrique ou dibromhydrique. Il y a élimination de chlorhydrate ou de bromhydrate d'ammoniaque et fixation simultanée de 2 équivalents d'eau :



La dulcitane tétrabromhydrique ne produit pas de dulcitammine.

Le chlorhydrate de dulcitammine forme avec le chlorure de platine une combinaison très-soluble dans l'eau et dans l'alcool absolu, insoluble dans l'éther. Ce composé cristallise sous la forme de longues aiguilles d'un jaune orangé ; sa composition répond à la formule



Il m'a donné à l'analyse les nombres suivants :

	I	II	III	IV
C.....	18,53	»	»	18,60
H.....	4,14	»	»	4,13
Pt.....	»	25,49	»	25,45
Cl.....	»	»	27,63	27,52

Le chloroplatinate de dulcitammine chauffé fond en se décomposant et en dégageant des vapeurs qui rappellent à la fois l'odeur du sucre brûlé et celle de la corne brûlée ; il reste un résidu très-volumineux de charbon et de platine.

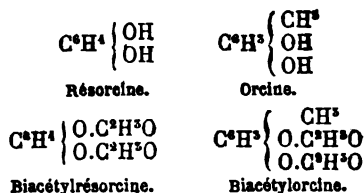
Le chlorure d'or fournit également un chlorure double, mais difficilement cristallisable.

La dulcitammine se rapproche par toutes ses propriétés de la glycérammine $C^6H^3AzO^4$, alcali dérivé de la glycérine. Le mode de formation de ces deux composés est le même. Ces faits établissent un nouveau rapprochement entre la glycérine alcool triatomique et la dulcité alcool hexatomique.

Sur la synthèse de l'orcine et sur quelques dérivés sulfureux du toluène, par MM. G. VOST et A. HENNINGER.

L'orcine, la base des matières colorantes des lichens, a été, depuis sa découverte par Robiquet, l'objet de nombreux travaux. La formule établie en 1845 par Gerhardt, permet de l'envisager comme un homologue de la résorcine ou de l'un de ses isomères, diphénols de la série phénylique. Les recherches de M. de Luynes ont démontré en effet qu'elle renferme deux atomes d'hydrogène rempla-

çables par des radicaux acides ou alcooliques, et que les corps qui résultent de cette substitution sont des éthers.

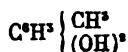


Cependant certains faits observés par M. de Luynes étaient contraires à cette manière de voir, et de nouvelles recherches étaient nécessaires pour mettre la constitution de l'orcine hors de doute. En conséquence, nous avons tenté d'en faire la synthèse et nous avons été assez heureux pour la reproduire artificiellement en partant d'un carbure du goudron de houille, le toluène ou méthylbenzine $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^3$.

En introduisant successivement à la place de deux atomes d'hydrogène du groupe phénylique du toluène un atome de chlore et un reste sulfurique (SO^3H), nous avons obtenu un acide de la formule

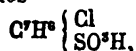


qui, fondu avec de la potasse, échange le chlore et le reste sulfurique contre de l'oxydyle et donne un *diphénol*

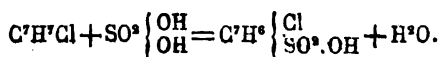


identique avec l'orcine naturelle.

Le toluène chloré, point de départ de nos recherches, a été préparé par l'action du chlore sur du toluène additionné d'un peu d'iode; il passait à la distillation entre 157 et 159°. Lorsqu'on chauffe ce corps avec 2 à 3 fois son poids d'acide sulfurique ordinaire au bain-marie, il disparaît au bout de quelques heures. Le produit de la réaction constitue un liquide brun épais, qui renferme l'acide sulfurique employé en excès et deux acides sulfoconjugués du toluène isomériques



que nous nommerons *acides α* et *β chloroorésylsulfureux* :



On étend le produit de la réaction de beaucoup d'eau et l'on ajoute assez de carbonate de baryum délayé dans l'eau pour neutraliser la totalité de l'acide sulfurique libre, sans saturer une proportion notable des acides sulfoconjugués. On chauffe à l'ébullition, on filtre, on ajoute une solution de baryte caustique jusqu'à neutralisation et l'on évapore. Quand le liquide est arrivé à un certain degré de concentration, il dépose par le refroidissement de belles lamelles du sel de baryum de l'acide α -chlorocrésylsulfureux. Les eaux mères en fournissent encore, lorsqu'on continue l'évaporation, et déposent finalement des grains ou croûtes cristallines du β -chlorocrésylsulfite de baryum. Comme la solubilité des deux sels est très-différente, les premiers cristaux sont ordinairement formés du sel α pur; le sel qui cristallise après une nouvelle concentration est un mélange, et les dernières eaux mères déposent une masse cristalline très-riche en sel β . Les portions intermédiaires étant soumises à une série de cristallisations fractionnées, on parvient à séparer sensiblement les deux sels; cependant nous ne sommes pas encore arrivés à préparer le sel le plus soluble à l'état de pureté parfaite.

α -chlorocrésylsulfite de baryum : $(C^7H^4Cl.SO^3)^2Ba + 2H^2O$. — Le sel pur est en lamelles incolores rhombiques, allongées, réunies en petits groupes caractéristiques; deux sommets des lamelles sont quelquefois tronqués. A l'état sec, il possède un éclat nacré. Les cristaux renferment deux molécules d'eau de cristallisation qui se dégagent vers 180° ; le sel supporte une température de 210° sans s'altérer. 1 partie de sel cristallisé se dissout dans environ 175 parties d'eau à 16° .

Le sel de *cadmium*, préparé par double décomposition au moyen du sel de baryum et du sulfate de cadmium, est en aiguilles aplaties très-solubles dans l'eau et solubles dans l'alcool. Il renferme deux molécules d'eau de cristallisation.

α -chlorocrésylsulfite de potassium : $C^7H^4Cl.SO^3K + \frac{1}{2}H^2O$. — On décompose le sel baryté par la quantité équivalente de sulfate de potassium, on sépare par filtration le sulfate de baryum formé et l'on évapore. Le sel se dépose de la solution suffisamment concentrée en lamelles incolores, nacrées, assez solubles dans l'eau. Il contient $1/2$ molécule d'eau qu'il perd vers 150° ; une température de 220° ne l'altère pas.

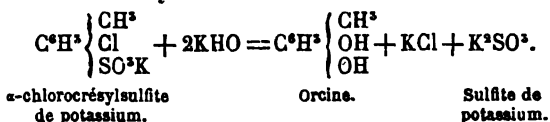
L'acide libre forme des aiguilles très-déliquescentes groupées concentriquement.

β -chlorocrésylsulfite de baryum : $(C^7H^4Cl.SO^3)^2Ba + 1\frac{1}{2}H^2O$. — Ce

sel est en petits grains cristallins qui se groupent souvent en mamelons. Au microscope, il présente un aspect assez uniforme, et dans un grand nombre d'échantillons provenant de différentes préparations nous avons trouvé une proportion sensiblement constante d'eau de cristallisation. Malgré cela le sel β renferme toujours une petite quantité du sel α et est peut-être un mélange, mais jusqu'à présent nous n'avons pu le séparer en différentes substances.

Il est beaucoup plus soluble que le sel α ; 1 partie se dissout à 16°,2 dans 51°,5 d'eau. Il renferme 1 $\frac{1}{2}$ molécule d'eau, qu'il perd à 170°, et comme les sels précédents, il ne s'altère pas à 220°.

ACTION DE LA POTASSE SUR L' α -CHLOROCRÉSYLSULFITE DE POTASSIUM.—L' α -chlorocrésylsulfite de potassium échange, sous l'influence de la potasse en fusion, le chlore et le reste sulfurique contre de l'oxyhydryle et se convertit en *orcine*.



On chauffe dans une capsule en argent 1 partie du sel de potassium avec 2 parties de potasse caustique jusqu'à fusion; la masse brunit et dégage vers 280 à 300° un gaz que nous avons reconnu être de l'hydrogène pur. Lorsque ce dégagement a duré quelque temps, on arrête l'opération, on dissout la masse dans l'eau et on sursature par l'acide chlorhydrique. Il se dégage de l'acide sulfureux et il se précipite une certaine quantité de matière charbonneuse. On la sépare par le filtre et l'on agite la liqueur avec de la benzine, qui enlève l'acide salicylique et le crésyloï, formés en petite quantité dans la réaction, et laisse dans le liquide la presque totalité de l'orcine. Après ce traitement, on épuise la liqueur par de l'éther et on soumet à la distillation la solution éthérée: il reste un résidu brun et sirupeux qui contient de l'orcine souillée par des matières résineuses et colorées. La purification de cette orcine brute nous a présenté dans le début de grandes difficultés, et après de nombreuses tentatives infructueuses nous nous sommes arrêtés au mode d'opération suivant:

Le résidu brun est repris par l'eau, qui sépare une partie des matières étrangères insolubles; la solution est filtrée et évaporée au bain-marie dans un courant d'acide carbonique jusqu'à consistance sirupeuse. Le sirop, soumis à la distillation dans le vide,

laisse dégager d'abord de l'eau et une petite quantité d'un corps phénolique, puis le thermomètre monte rapidement vers 185°, et il distille entre cette température et 190° un liquide jaunâtre très-épais, qui à la longue finit par se solidifier : c'est de l'orcine anhydre contenant encore une petite quantité de matières insolubles dans l'eau. La solution filtrée et évaporée dans le vide dépose des cristaux blancs d'orcine, qu'il suffit de comprimer et de faire cristalliser une seconde fois dans l'eau ou dans le chloroforme bouillant, pour l'amener à l'état de pureté.

L'orcine ainsi obtenue cristallise en prismes aplatis, fusibles à 57°, 1, et renfermant une molécule d'eau de cristallisation, qui se dégage à 100°. Les cristaux sont formés par un prisme m, avec la modification h' très-développée, et donnant aux cristaux l'apparence de tables; les angles observés sont :

Orcine synthétique.	Orcine des lichens.
mm = 102°40'	mm = 102°24'
mh' = 128°43'	mh' = 128°48'.

Les cristaux ne présentaient malheureusement pas de sommets, et il nous a été par conséquent impossible de déterminer les autres angles.

L'orcine synthétique est très-soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther; le chloroforme et le sulfure de carbone la dissolvent en petite quantité et la déposent à l'état hydraté sous la forme d'aiguilles aplaties et réunies en faisceau, d'un blanc très-pur et d'un aspect nacré. Le chloroforme peut être employé avec avantage pour purifier de petites quantités d'orcine.

Elle forme avec l'eau une solution sursaturée qui cristallise difficilement; mais dès qu'on y ajoute une parcelle d'orcine naturelle, le tout se prend en masse; ce fait donne une nouvelle preuve de l'identité de forme de l'orcine synthétique et de l'orcine naturelle.

La solution aqueuse d'orcine synthétique donne avec le chlorure de chaux une coloration rouge foncé, qui brunit bientôt et passe finalement au jaune; le perchlorure de fer colore la solution en violet noirâtre. En présence de l'air et de l'ammoniaque, elle se transforme en une matière d'un beau rouge violacé, qui est l'orcéine. Elle réduit le nitrate d'argent ammoniacal et donne avec le sous-acétate de plomb un précipité blanc qui rougit à l'air. L'eau de brome produit dans la solution aqueuse un précipité jaunâtre de bibromorcine.

L'orcine est le produit principal de l'action de la potasse sur l'a

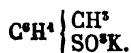
chlorocrésylsulfite de potassium; cependant, comme nous l'avons indiqué plus haut, il se forme par une réaction secondaire du crésylol et de l'acide salicylique.

Pour isoler ces deux corps, on agite la benzine qui a servi à épuiser le produit de la réaction avec une solution de carbonate d'ammonium, pour enlever l'acide salicylique, puis on la décante et on la traite par la potasse, qui s'empare du crésylol.

Pour purifier l'acide salicylique, on le précipite de son sel ammoniacal, on le fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'eau et on le sublime. Il fond à 157°, présente la composition et tous les caractères de l'acide salicylique. Au moyen d'un procédé de séparation indiqué plus loin, nous avons pu découvrir dans l'acide salicylique une petite quantité d'acide paroxybenzoïque fusible à 212°.

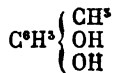
Quant au crésylol, on le met en liberté de sa solution dans la potasse au moyen de l'acide chlorhydrique, on distille avec la vapeur d'eau et l'on épuise par l'éther le liquide distillé et additionné d'un peu de carbonate barytique. Le résidu de l'évaporation de l'éther, soumis à la distillation fractionnée, fournit vers 195° un liquide oléagineux, de l'odeur du crésylol, qui ne se solidifie pas à - 20°. Nous ne l'avons pas analysé, mais son odeur, son point d'ébullition et la propriété de ne pas donner de précipité avec l'eau de brome le distinguent nettement du phénol.

La formation du crésylol liquide et de l'acide salicylique s'explique facilement. L'hydrogène dégagé pendant la fusion se substitue au chlore d'une certaine quantité de chlorocrésylsulfite de potassium et le transforme en crésylsulfite

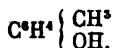


Ce dernier, comme l'ont montré M. Wurtz et M. Barth, donne sous l'influence de la potasse en fusion, du crésylol et de l'acide salicylique.

Les faits précédents mettent hors de doute que l'orcine que nous avons préparée par synthèse est identique avec l'orcine des lichens; ils montrent de plus que ce corps est un diphénol



ou un oxycrésylol, le crésylol étant



On voit en effet que l'orcine ne diffère du crésylol que par un atome d'oxygène qu'elle renferme en plus.

La théorie des combinaisons aromatiques prévoit l'existence de six diphénols isomériques présentant la formule de l'orcine. L'isomérisie est due aux différentes positions qu'occupent dans le noyau benzénique le groupe méthylé et les deux groupes hydroxyles OH.

Si l'on désigne en effet les atomes d'hydrogène de la benzène par les chiffres 1, 2, 3, 4, 5, 6, l'on voit que les six symboles suivants, dans lesquels le chiffre 1 indique la place du groupe méthylé et les deux autres la position des hydroxyles, représentent d'une manière graphique tous les diphénols du toluène possibles (1) :

1.2.3., 1.2.4., 1.2.5., 1.2.6., 1.3.4., 1.3.5.

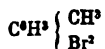
Jusqu'à présent nous ne connaissons que deux oxycrésylols, l'orcine et l'homopyrocatechine, qui est à peine étudiée. En présence d'un aussi grand nombre d'isomères, il est impossible d'établir d'une manière certaine une formule rationnelle pour l'orcine.

Le toluène chloré, à en juger par analogie avec les toluènes nitrés, bromés et sulfuriques, est probablement un mélange de *para-chlorotoluène* [1.4] et de *métachlorotoluène* [1.3] qu'on ne peut séparer par distillation.

L'orcine dérive-t-elle du premier ou du second de ces deux corps ? Nous avons cherché à élucider cette question, et nos expériences semblent indiquer que l'orcine dérive du métachlorotoluène. Si l'on considère en même temps la formation de l'acide salicylique dans la réaction qui nous a fourni l'orcine, on arrive pour cette dernière à la formule 1.3.5.

On sait que les *méta-* dérivés du toluène s'oxydent en général très-lentement sous l'influence de l'acide chromique, tandis que les *para-* dérivés sont attaqués assez facilement par cet oxydant. Cette propriété peut être mise à profit pour isoler le métachlorotoluène. Nous avons chauffé le toluène chloré passant entre 157 et 159° pendant plusieurs jours avec un grand excès de bichromate de potassium et d'acide sulfurique étendu, en renouvelant une fois le mélange oxydant. Vers la fin l'oxydation marchait très-lentement ; on pouvait donc admettre que la portion non attaquée (environ

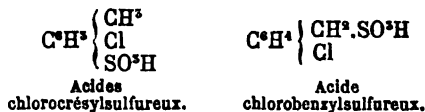
(1) Ce résultat de la théorie se trouve confirmé par la découverte récente de M. Wroblewsky de six toluènes bibromés isomériques



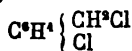
44 % du toluène chloré employé) était riche en métachlorotoluène. Transformée en acide sulfoconjugué et en sel de baryum, elle nous a fourni le sel de baryum α en grande quantité et une proportion plus petite du sel β , que dans les expériences avec le toluène chloré brut.

L'acide α -chlorocrésylsulfureux et partant l'orcine paraissent donc dériver du métachlorotoluène. Toutefois, nous n'attachons pas une grande importance à la formule de l'orcine 1.3.5, car la température assez élevée (280 à 300°) qu'exigent les fusions avec de la potasse peut produire un changement moléculaire.

ACIDE CHLOROBENZYLSULFUREUX. — Nous avons préparé un troisième acide sulfoconjugué du toluène chloré, isomérique avec les acides décrits plus haut, en traitant le chlorure de benzyle chloré par le sulfite de potassium. Cette isomérisie est d'un ordre tout à fait différent de celle des acides α et β -chlorocrésylsulfureux. En effet, dans ces deux derniers acides, le chlore et le groupe sulfurique remplacent 2 atomes d'hydrogène dans le noyau benzénique, et l'isomérisie est due aux positions différentes que les deux chaînes occupent dans le même noyau. Dans le nouvel acide, au contraire, le groupe SO^3H se trouve substitué à 1 atome d'hydrogène du méthyle du toluène; nous le désignerons par le nom d'acide *chlorobenzylsulfureux*. Les formules suivantes mettent en évidence cette isomérisie :

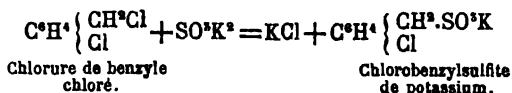


On a fait passer du chlore dans la vapeur du toluène chloré bouillant de 157 à 159°, et on a soumis le produit de la réaction à la distillation fractionnée. La portion qui passe entre 212 et 214° est le chlorure de benzyle chloré



et se comporte comme un chlorure alcoolique.

Lorsqu'on le chauffe dans un appareil à reflux avec une solution concentrée de sulfite de potassium, il disparaît peu à peu, et le liquide renferme en dissolution du chlorure de potassium et le sel de potassium du nouvel acide :



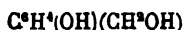
Pour séparer ces deux sels, on évapore le liquide à sec et on prend le résidu par de l'alcool bouillant, qui dissout le chlorobenzylsulfite et le dépose par le refroidissement sous forme de lamelles. Après une cristallisation dans l'eau, on l'obtient à l'état de pureté.

Chlorobenzylsulfite de potassium : $C^6H^4Cl.CH^2.SO^2K + H^2O$. — Il est en grandes aiguilles aplaties, groupées concentriquement et assez solubles dans l'eau froide. L'alcool le dépose en lamelles d'un aspect nacré. A 160° , il perd son eau de cristallisation; et à une température plus élevée, il dégage des vapeurs d'une odeur d'essence d'amandes amères.

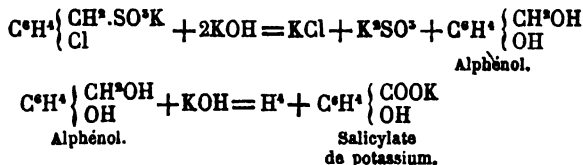
Sel de baryum : $(C^6H^4Cl.CH^2.SO^2)^2Ba + H^2O$. — On l'obtient en mélangeant des solutions concentrées et chaudes de sel de potassium et de chlorure de baryum; par le refroidissement le sel se dépose sous forme d'aiguilles groupées en faisceaux. Vers 160° , il perd 1 mol. d'eau de cristallisation; et à une température plus élevée, il se comporte comme le sel potassique.

Quoique ces sels présentent les caractères de corps uniques, ils constituent néanmoins des mélanges d'isomères dérivés des deux toluènes chlorés. En effet, fondus avec de la potasse, ils fournissent les acides salicylique et paroxybenzoïque.

Lorsqu'on chauffe le chlorobenzylsulfite de potassium avec deux fois son poids de potasse, la masse brunit beaucoup et dégage vers $250-260^\circ$ de l'hydrogène en grande quantité. Dans le produit de la réaction nous n'avons pu trouver de substance phénolique, mais seulement les acides salicylique et paroxybenzoïque; le corps



à la fois phénol et alcool (*alphénol*), qui aurait dû prendre naissance, a été oxydé dans son groupe alcoolique CH^2OH sous l'influence de la potasse et transformé en acide salicylique. On peut donc établir pour les deux phases de la réaction les équations :



Le produit fondu, soumis à un traitement analogue à celui décrit plus haut, a fourni un mélange d'acides paroxybenzoïque et salicylique en proportions sensiblement égales. Pour les séparer, on fait

bouillir pendant quelque temps le mélange avec un excès de lait de chaux et l'on filtre : l'acide salicylique a formé un salicylate de calcium basique insoluble, qui reste sur le filtre ; l'acide paroxybenzoïque ne donne pas de sel de calcium insoluble et se trouve, par conséquent, en dissolution. Quoique cette méthode ne donne pas une séparation absolue, nous sommes parvenus à isoler de l'acide salicylique fusible à 157° et de l'acide paroxybenzoïque fusible à 212° .

Dans l'action du chlorure de benzyle chloré sur le sulfite de potassium, il se forme une substance insoluble dans l'eau, qui surnage la solution et qui se solidifie par le refroidissement. Lavée à l'eau, à l'éther froid et purifiée par deux cristallisations dans l'alcool bouillant, elle se présente en petites aiguilles blanches, fusibles à 167° ; l'analyse nous a conduit à la formule $(C^7H^4Cl)^2SO^2$.

Ce corps se rapproche par conséquent de la sulfobenzide



et nous lui donnons le nom de *benzylosulfide chlorée*.

Les eaux mères des premiers cristaux déposés contiennent deux substances, dont l'une fusible à 149° et l'autre à 185° , qui possèdent, d'après deux analyses, la même composition que le corps fusible à 167° . Peut-être ce dernier n'était-il qu'un mélange du corps plus fusible avec le corps moins fusible. Ces deux isomères proviennent des toluènes chlorés isomères contenus dans le toluène chloré brut. L'existence d'un corps $(C^7H^4Cl)^2SO^2$ est mise hors de doute par la formation de la *benzylosulfide*, dans la réaction du chlorure de benzyle sur le sulfite de potassium, réaction qui fournit le benzylosulfite de potassium. La *benzylosulfide* est en belles aiguilles aplaties, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et fusibles à 150° .

Elle a donné à l'analyse des chiffres correspondant à la formule $(C^7H^4)^2SO^2$, et l'on voit que cette substance est tout à fait analogue à la *benzylosulfide chlorée*.

Le benzylosulfite de potassium $C^6H^5.CH^2.SO^2K$, fondu avec de la potasse, se comporte comme le chlorobenzylsulfite. L'alcool benzylique $C^6H^5.CH^2OH$, qui prend naissance en premier lieu, se transforme sous l'influence de la potasse avec dégagement d'hydrogène en acide benzoïque $C^6H^5.COOH$.

Nos expériences ont été faites au laboratoire de M. Wurtz, à l'École de médecine.

Préparation des sels de césium et de rubidium au moyen de la lépidolithe, par M. LECOQ DE BOISBAUDRAN.

Ayant eu besoin de préparer rapidement des sels de césium et de rubidium avec la lépidolithe, j'ai dû renoncer aux procédés d'attaque compliqués décrits dans les traités de chimie. J'ai pensé alors à utiliser l'action énergique de l'acide fluorhydrique sur les silicates.

La lépidolithe en poudre (qui peut n'être pas très-fine) est mélangée à froid, dans un vase de fonte doublé de plomb, avec du fluorure de calcium pulvérisé et de l'acide sulfurique. Le silicium se dégage à l'état de SiF_4 ; on peut chauffer légèrement vers la fin de l'opération, si on est pressé. La masse est lessivée et la liqueur peroxydée par Cl ou Br, puis additionnée d'un excès de craie, afin de précipiter les sesquioxydes; on ajoute ensuite à la liqueur filtrée un peu de sulfure et de carbonate de sodium qui précipitent le reste de la chaux et les métaux. Une dernière filtration fournit une solution contenant les alcalis: on en extrait le césium et le rubidium au moyen du procédé ordinaire de précipitation fractionnée par le PtCl_4 .

Pour préparer des sels de rubidium exempts de césium, la méthode de Bunsen est très-bonne; seulement, au lieu de *laver* le bi-tartrate et de le laisser égoutter sur un entonnoir, je préfère le *dis-soudre* dans la quantité strictement nécessaire d'eau bouillante et refroidir la solution en l'agitant; en répétant deux ou trois fois cette opération qui ne dure que peu de minutes, on obtient du bi-tartrate de rubidium complètement exempt de césium. Les eaux mères sont réunies pour servir à la préparation des sels de césium.

CHIMIE MINÉRALE.

Décomposition de l'eau par le zinc, en présence d'un métal électro-négatif, par MM. GLADSTONE et TBISS (1).

L'eau n'est décomposée par le zinc qu'à une température élevée, mais non à la température ordinaire. Davy a montré qu'un couple zinc et argent est également sans action sur l'eau. Par contre,

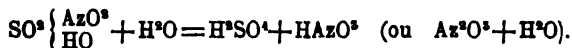
(1) *Chemical News*, t. xxv, p. 145.

M. Buff a obtenu de petites quantités de gaz en plongeant dans l'eau un couple zinc et platine. Les auteurs ont fait des expériences analogues, en associant le cuivre au zinc. Des lames des deux métaux furent juxtaposées et martelées ensemble, puis plongées dans de l'eau distillée et purgée d'air : le zinc fut rapidement oxydé et il se dégagait bientôt, même à la température ordinaire, des bulles de gaz. Pour obtenir un contact plus intime des deux métaux, les auteurs employèrent ensuite du zinc recouvert de cuivre spongieux, par une immersion dans du sulfate de cuivre. Ce couple, lavé à l'eau, fut plongé dans de l'eau distillée à la température ordinaire, et le gaz dégagé fut recueilli et mesuré de jour en jour. Dans une série d'expériences, on employa une lame de zinc de 2^m,6 de long sur 5 centim. de large; dans une autre, la lame de zinc avait une longueur de 1 mètre. Après le premier jour, on obtint 117^{cc},1 de gaz avec la première, et 49^{cc},6 avec la seconde; le second jour, il y en eut moins; le troisième encore, et ainsi de suite; après quatre-vingt-quatre jours, la première dégagait encore 14 centim. cubes, et la seconde 5^{cc},1; la température ambiante avait une influence notable. Les bulles d'hydrogène se dégagent sur le cuivre, et non sur le zinc.

Des expériences du même genre furent faites avec du zinc recouvert de platine, par une immersion dans du chlorure de platine. La quantité de gaz dégagée fut beaucoup plus considérable : avec une lame de zinc de 0^m,6 seulement de longueur, on obtint le premier jour 143^{cc},6 (à 11°,7), c'est-à-dire proportionnellement cinq fois plus qu'avec le couple zinc-cuivre; mais l'intensité de l'action décroît beaucoup plus vite, car le second jour on ne recueillit que 93^{cc},6 de gaz; le cinquième, 26 centim. cubes; le huitième, 7^{cc},7. Cela tient évidemment à ce que le zinc s'était recouvert plus rapidement d'une couche d'oxyde.

Préparation de l'acide azoteux, par M. STREIFF (1).

Pour avoir un courant régulier d'acide azoteux pur, l'auteur utilise la décomposition des cristaux des chambres de plomb par l'eau :



On obtient une solution concentrée de ces cristaux en dirigeant

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 285. — 1872, n° 6.

- un courant d'anhydride sulfureux dans de l'acide nitrique fumant maintenu froid, jusqu'à ce qu'il ait pris une consistance oléagineuse. En laissant ensuite, dans un appareil approprié, tomber
- goutte à goutte de l'eau dans cette solution, et en agitant, on a un courant régulier d'acide azoteux.

**Action de l'acide nitrique sur le charbon,
par M. And. SCOTT (1).**

L'auteur a obtenu par cette action une combinaison renfermant plus de 30 0/0 de carbone, 2 à 3 0/0 d'hydrogène et beaucoup d'azote. C'est un composé amorphe, noir, soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, très-déliquescant. Exposé à l'air, il absorbe jusqu'à 20 0/0 d'eau, qu'on peut de nouveau expulser par la dessiccation à 100°. Il brûle rapidement sur la lame de platine. Chauffé dans un tube, il fond, se boursouffle et émet beaucoup de vapeurs nitreuses. Il se combine aux alcalis, et sa solution donne des précipités avec la plupart des sels métalliques. Sa solution aqueuse est aussi précipitée par les acides chlorhydrique et sulfurique. L'auteur a obtenu cette substance avec le charbon de saule, le charbon de paraffine, le charbon d'os et les charbons minéraux.

**Mélange explosible de chlorate de potasse et de phosphore,
par M. F. MOIGNO (2).**

Lorsqu'on répand sur une feuille de papier du chlorate de potasse finement pulvérisé et qu'on y verse une solution de phosphore dans le sulfure de carbone, il se produit une violente explosion dès que le sulfure de carbone est volatilisé. Il ne faut opérer que sur de très-petites quantités.

**Solubilité du chlorure d'argent dans l'acide nitrique,
par M. THORPE (3).**

Des expériences rigoureuses ont montré que 100 000 part. d'acide nitrique concentré dissolvent environ 2 part. de chlorure d'argent. La présence de degrés inférieurs d'oxydation dans l'acide nitrique ne modifie pas cette solubilité. Mais le chlorure d'argent, noirci à

(1) *Chemical News*, t. xxv, p. 77.

(2) *Chemical News*, t. xxv, p. 82.

(3) *Chemical News*, t. xxv, p. 198.

la lumière, est moins soluble, car 100 000 part, d'acide n'en dissolvent que 0^p,8.

Recherches sur la volatilisation apparente du sélénium et du tellure, et sur la dissociation apparente de leurs combinaisons hydrogénées, par M. A. DITTE (1).

Le sélénium et l'hydrogène chauffés ensemble produisent de l'acide sélénhydrique. La quantité maximum produite est fonction de la température, elle augmente depuis 250° jusque vers 520°, et elle diminue quand on chauffe au delà. L'augmentation de pression, la présence d'un corps poreux ne changent pas la quantité. La proportion d'acide formé va d'abord en augmentant; mais au bout d'un nombre d'heures d'autant plus considérable que le tube est moins fortement chauffé, elle cesse de s'accroître.

Lorsqu'au lieu de plonger tout le tube (2) dans le bain on n'y chauffe que la portion qui renferme le sélénium, la quantité maximum est la même que si le tube entier était chauffé. Seulement on voit apparaître, en dehors de la partie chauffée, des cristaux brillants de sélénium. Si le refroidissement est lent, la quantité d'acide sélénhydrique est plus faible, et il y en a d'autant moins que le refroidissement a été plus lent : il y a donc un phénomène de dissociation par abaissement de température.

Si, prenant deux tubes qui renferment la quantité maximum d'acide sélénhydrique à une température donnée, on refroidit l'un brusquement, tandis qu'on maintient l'autre pendant quelque temps à une température plus basse que la première, on observe que la quantité de gaz détruite dans ce dernier cas est d'autant plus considérable qu'on se rapproche davantage de 270°. De plus, si l'on compare ces résultats avec ceux que donne la combinaison directe du sélénium et de l'hydrogène aux mêmes températures, on voit que, au-dessus de 270°, à chaque température correspond une quantité constante d'acide formé, soit que le tube contienne d'abord l'acide tout formé, soit qu'il ne renferme que ses éléments. Au-dessous de 270°, la combinaison et la décomposition sont tellement lentes l'une et l'autre, et surtout la combinaison, que l'on ne peut pas regarder comme définitivement fixées les quantités décomposées à ces températures.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 980. — 1872.

(2) On opérerait dans des tubes en verre peu fusible, scellés à la lampe.

Quand, au lieu de soumettre un des tubes à l'action d'une chaleur plus faible que la température primitive, on l'échauffe davantage, la proportion d'acide augmente jusque vers 520° pour diminuer au delà. Si, de deux tubes contenant la quantité maximum possible à 520°, c'est-à-dire la plus grande quantité qu'on puisse obtenir par union directe, on refroidit l'un brusquement, tandis qu'on porte l'autre à une température plus élevée, l'acide sélénhydrique diminue dans ce dernier; il y a donc dissociation par élévation de température.

L'acide sélénhydrique éprouve vers 150° une décomposition très-lente. La quantité dissociée atteint vers 270° une valeur à partir de laquelle elle décroît peu à peu et passe, vers 520°, par un minimum. Au-dessus de 520°, il se décompose peu à peu et d'une manière continue quand on élève davantage la température.

Le tellure peut, comme le sélénium, se combiner à l'hydrogène et donner de l'acide tellurhydrique qui se décompose en donnant un anneau cristallin comparable à celui du sélénium, dans lequel on observe quelquefois des prismes de 20^{mm} de longueur.

**Sur le chlorure double de nickel et d'ammonium,
par MM. Is. ADAMS et J. M. MERRICK (1).**

Pour préparer ce sel, les auteurs ont dissous des quantités équivalentes de sulfate double de nickel et d'ammoniaque et de chlorure de baryum pur. Le mélange, filtré après précipitation, fut évaporé à cristallisation dans le vide sec. Après quelques semaines, on obtint des cristaux de la couleur du sucre d'orge, ressemblant à des grains de blé entrecroisés. On peut l'obtenir aussi en groupes étoilés lorsqu'on évapore la solution à 30° et qu'on laisse refroidir très-lentement.

Les cristaux jaunes sont solubles dans 2 part. environ d'eau à 100°.

Le nickel a été dosé dans ce sel par précipitation électrolytique.

Ce sel renferme 6,30-6,49 de nickel; 61,07 à 62,41 de chlore; 17,92 AzH⁺ et 14,52 pour 100 d'eau. Ces chiffres ne conduisent à aucune formule rationnelle. Si l'on fait cristalliser le sel jaune dans l'eau, on obtient des cubes jaunes mélangés de tétraèdres, qui renferment 1,5 pour 100 de nickel de plus.

(1) *Chemical News*, t. xxv, p. 187.

En faisant cristalliser 1 mol. NiCl^2 avec 1 mol. de sel ammoniac, on obtient un mélange de tétraèdres jaunâtres et de grands prismes vert émeraude, faciles à séparer mécaniquement. Les cristaux verts ont une composition qui se rapproche du sel



déjà décrit par Hautz.

Sur l'acide phosphorique cristallisé,
par M. Em. ZETTNOW (1).

De l'acide phosphorique vitreux, conservé pendant un an dans un flacon mal bouché, se recouvrit de petits cristaux dont les plus grands avaient à peu près la dimension d'une lentille; l'eau mère sirupeuse qui s'était formée dans le fond en renfermait également. Ces cristaux étaient formés de prismes rhombiques tronqués sur une seule de leurs arêtes aiguës. Ces cristaux sont très-déliquescents et ne se prêtent pas à des mesures exactes. Ils sont uniquement formés d'acide phosphorique et d'eau. Leur solution ne coagule pas l'albumine, mais présente les caractères de l'acide orthophosphorique. Néanmoins, l'analyse a conduit très-exactement à la formule de l'acide pyrophosphorique $\text{P}^2\text{O}^7\text{H}^4$. Cet acide se transforme donc très-vite en acide ordinaire par sa dissolution dans l'eau.

Préparation du manganèse métallique,
par M. Eneu LOUGHLIN (2).

L'auteur a soumis à une révision les différentes méthodes décrites pour cette préparation. La méthode de M. Deville (calcination au rouge blanc, dans un creuset de chaux, de peroxyde de manganèse et de charbon de sucre) donne un produit brunâtre, fusible, de 7,95 de densité. L'acide sulfurique l'attaque énergiquement, mais l'eau à 92° est à peine décomposée.

La méthode de Brumer (réduction par le sodium) n'a pas donné de résultat satisfaisant. L'auteur n'a obtenu qu'avec peine 5 gr. d'un métal très-dur, ressemblant à la fonte blanche, et d'une densité égale à 7,20.

Le procédé suivant est celui qui a donné les meilleurs résultats :

1° On a chauffé dans un petit creuset de porcelaine (renfermé

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXLV, p. 643. — 1872, n° 4.

(2) *Chemical News*, t. XXV, p. 139.

dans un creuset en terre, qu'on a porté au blanc) 50 gr. d'oxyde de manganèse pur, résultant de la calcination du carbonate, 25 gr. de cyanure de potassium, et 15 gr. de charbon animal. Le produit présentait par places l'éclat métallique, mais il était peu cohérent. Densité = 7,94. Ce produit, soumis à une seconde calcination au blanc, après un lavage à l'eau froide, a donné une masse friable et brillante, d'un brun noirâtre, de 7,99 de densité, et décomposant l'eau à 37°.

2° On fit, avec de l'huile de ricin, une pâte de 50 gr. de peroxyde de manganèse et 10 gr. de charbon animal, et on le chauffa pendant une heure au rouge blanc. Le produit obtenu fut pulvérisé, mélangé de nouveau avec du charbon et chauffé de nouveau au rouge blanc. Après une troisième opération semblable, le produit était brun rouge, avec l'éclat du bismuth, et d'une densité égale à 7,98. Il fut alors chauffé de nouveau avec 5 gr. de charbon et 10 gr. de borax. Le métal obtenu avait alors éprouvé un commencement de fusion; il avait la couleur du bismuth, la cassure de la fonte et une densité égale à 7,993. Il était peu altérable à l'air sec et se recouvrait à l'air humide d'une poudre brune; il décomposait énergiquement l'eau à 100°, lentement à 37°.

CHIMIE ORGANIQUE.

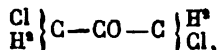
Sur la dichlorhydrine, par **MM. A. CLAUS**
et **NAHMACHER** (1).

D'après les auteurs, le meilleur procédé pour préparer la dichlorhydrine est celui qu'a indiqué M. Carius, et qui repose sur l'action du chlorure de soufre sur la glycérine. Celle-ci doit être desséchée en la portant jusqu'à 195°, puis traitée par $2\frac{1}{2}$ fois son poids de chlorure de soufre Cl_2S_2 . Avec 200 gr. de glycérine on obtient 150 à 160 gr. de dichlorhydrine.

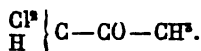
Les auteurs ont obtenu, en versant cette dichlorhydrine dans un mélange chaud de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, un produit beaucoup plus irritant encore que l'acroléine; ils ne l'ont pas isolé, mais ils le croient isomérique et non identique avec la

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t, v, p. 353. — 1872, n° 8.

dichloracétone, qui, d'après MM. Borsche et Fittig, bout à 120° et possède une odeur agréable. Ils représentent leur produit par la formule



tandis que la dichloracétone est



Une oxydation plus avancée fournit de l'acide monochloracétique, et les auteurs estiment que c'est là le meilleur mode de préparation de cet acide. On épuise par l'éther le liquide refroidi, on distille l'éther et on neutralise le résidu par du carbonate de plomb. Le *chloracétate de plomb* cristallise par le refroidissement de la liqueur filtrée en lamelles nacrées.

Sur la diiodhydrine, par M. NAHMACHER (1).

La diiodhydrine, dont l'existence était douteuse, se forme par l'action de l'iode de potassium sur la dichlorhydrine, en présence de l'eau, à la température d'un bain de sel bouillant. Il se sépare une huile dense et brune. On agite celle-ci avec une solution faible d'hydrogène sulfuré, pour enlever l'iode libre et dissoudre en même temps le petit excès de dichlorhydrine. Séché sur du chlorure de calcium, le produit fut alors analysé; il renfermait $\text{C}^2\text{H}^4\text{I}^2\text{O}$. C'est une huile jaunâtre épaisse, de 2,4 de densité, se prenant à -16 ou -20° en une masse cristalline blanche. Il se décompose vers 70-76° en donnant des vapeurs d'iode et de l'acroléine; en même temps, il distille de l'eau, du produit inaltéré et, paraîtrait-il, de l'alcool allylique et de l'iode d'allyle.

Action de l'ammoniaque sur la dichlorhydrine, par MM. NAHMACHER et CLAUS (2).

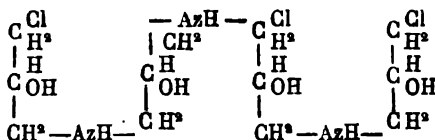
MM. Berthelot et de Luca ont obtenu, par l'action de l'ammoniaque sur la dibromhydrine, de la *glycéramine* $\text{C}^3\text{H}^7\text{AzO}$. Les auteurs, en partant de la dichlorhydrine, sont arrivés à une base oléagineuse qui répond plutôt à la formule $\text{C}^3\text{H}^7\text{AzO}$, et qu'ils pensent pourtant être la glycéramine; ils citent l'analyse du chloropla-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 355. — 1872, n° 8.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 356. — 1872, n° 8.

tinat de MM. Berthelot et de Luca, qui conduiraient plutôt à la dernière formule (sauf pourtant pour l'azote et pour le platine). Les auteurs nomment cette base *glycidamine*. Ses caractères sont ceux décrits par MM. Berthelot et de Luca. Elle se forme par l'action de l'alcool ammoniacal faible.

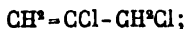
Si, au contraire, on fait agir sur la dichlorhydrine de l'alcool saturé d'ammoniaque, en tubes scellés, on obtient une masse gélatineuse amorphe. La réaction paraît complète quand 9 moléc. AzH^3 ont agi sur 4 moléc. de dichlorhydrine. Le produit formé est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, ainsi que dans les acides même concentrés. Il paraît être identique avec la combinaison obtenue par M. Reboul à l'aide du glycide monochlorhydrique. Desséché, il se réduit à un petit volume, mais il se gonfle de nouveau considérablement au contact de l'eau, lentement à froid, rapidement à chaud. Sa composition est exprimée par la formule $\text{C}^2\text{H}^7\text{Cl}^2\text{Az}^3\text{O}^4$. Les auteurs lui donnent le nom de *chlorhydrinimide* et le représentent par la formule



Soumise à la distillation sèche, la chlorhydrinimide se charbonne, dégage de l'ammoniaque et fournit une huile dont l'odeur rappelle celle de la nicotine.

Sur le dichloroglycide, par MM. Ad. CLAUS et KOELVER (1).

Le dichloroglycide, ou glycide dichlorhydrique, qui résulte de l'action de la potasse sur la trichlorhydrine (Reboul), a, d'après les auteurs, pour formule de structure :



on peut l'envisager, avec M. L. Henry, comme une des trois modifications possibles du chlorure d'allyle chloré.

Les auteurs espéraient le transformer en glycol allylique

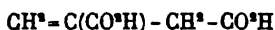


par l'action de l'acétate d'argent et en saponifiant l'acétate produit.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 358, — 1872, n° 8.

Mais l'acétate d'argent est sans action. Par contre, l'acétate de potasse, en solution alcoolique, fournit, après deux ou trois heures au bain-marie, un éther dont une partie se sépare et une autre reste dissoute, mais le produit obtenu est toujours encore chloré.

Les auteurs ont également tenté la transformation du dichloroglycide en dicyanure, puis en acide dicarbené



isomère ou identique avec l'acide itaconique, citraconique, etc.

L'action du cyanure de potassium en solution alcoolique est très-lente; ce n'est qu'après trois ou quatre jours qu'il se dépose une quantité notable de chlorure de potassium; en même temps la solution brunit. Pendant tout le temps de la réaction, il se dégage de l'ammoniaque et une odeur de cyanure volatil. L'alcool ayant été distillé, le résidu fut porté à l'ébullition avec de la potasse alcoolique. La solution renferme alors deux sels de potasse dont on isole les acides par agitation avec de l'éther, après avoir acidulé la solution. Les acides libres peuvent être séparés l'un de l'autre par leurs sels de plomb dont l'un est soluble et l'autre insoluble.

Le premier acide, dont le sel de plomb est très-soluble, est incristallisable et paraît posséder la composition d'un *acide oxycrotonique*. Son sel de plomb lui-même s'obtient sous la forme d'un sirop cristallisable. Cet acide résulte d'une action incomplète du cyanure de potassium sur le dichloroglycide, qu'il transforme en *cyanochloroglycide*.

Le second acide, dont le sel de plomb est insoluble, est cristallisable et constitue l'*acide tricarballique* $\text{C}^3\text{H}^2\text{O}^4$, fusible à 158-159° et déjà décrit par M. Simpson et par M. Wichelhaus. Le sel d'argent et l'acide libre ont été analysés. La production de cet acide est encore inexplicable. Les auteurs se sont assurés de la pureté parfaite du dichloroglycide employé.

Sur la sorbite, matière sucrée analogue à la mannite, trouvée dans le jus des baies de sorbier, par M. J. BOUSSINGAULT (1).

Les sorbes, comme les autres fruits sucrés, ne rendent pas, à beaucoup près, l'alcool correspondant à leur teneur en sucre. Dans une fermentation, 267^{gr},17 de sucre disparu auraient dû donner 151^{gr},37 d'alcool, et on n'en a obtenu que 135^{gr},69. Il est donc resté

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 939. — 1872.

dans le vin 76^{gr},8 de sucre réducteur, environ 17 gr. par litre. Il était naturel de supposer que c'était la sorbine retirée par Pelouze des baies de sorbier qui avait échappé à la fermentation. Pour la rechercher, on a traité le vin par le sous-acétate de plomb. Le précipité très-abondant séparé, on a fait passer dans le liquide un courant d'hydrogène sulfuré pour en éliminer le plomb. Le sirop obtenu ne laissa pas déposer de cristaux, même après plusieurs mois. Les sirops maintenus pendant un mois dans une étuve de 60 à 80° laissèrent une matière ayant l'apparence de la gélatine. On l'enferma dans un flacon pendant plusieurs mois; elle subit une transformation complète : on trouva dans le vase une masse visqueuse renfermant une multitude de petits cristaux aciculaires. Par une forte pression, on fit sortir la matière sirupeuse contenant des acétates alcalins et un sucre réducteur. Le marc lavé à froid avec de l'alcool, pressé à nouveau, séché à l'air, était blanc, sucré, bien qu'il ne renfermât pas trace de sucre réduisant la liqueur cupropotassique. Sa solution est inactive sur la lumière polarisée.

Ce corps, appelé *sorbite* par l'auteur, est à peu près insoluble dans l'alcool froid; il se dissout en assez forte proportion dans l'alcool absolu bouillant, d'où il est précipité par le refroidissement en un dépôt transparent, mamelonné. Si l'alcool au milieu duquel s'est formé ce dépôt est exposé à une température inférieure à 0°, il se forme dans ce liquide sursaturé de nombreux cristaux groupés en houppes soyeuses.

La sorbite commence à fondre vers 65°, ensuite elle prend plus de consistance, tout en restant visqueuse, ce qui rend sa dessiccation fort lente. Cette matière a la composition de la mannite : $C^{12}H^{14}O^{12}$. Comme la sorbite cristallisée, chauffée à 100°, abandonne de l'eau et devient moins fusible, on a recherché si l'eau s'y trouve en proportions définies, et on a trouvé à de la sorbite en cristaux nacrés non desséchés la composition $C^{12}H^{14}O^{12}$.

Elle abandonnerait donc un équivalent d'eau à 100°.

Ce corps se distingue de ses isomères, la mannite et la dulcité, par plusieurs propriétés : ainsi, unie à un équivalent d'eau, elle fond à 102°; à 110° ou 111° quand elle est anhydre. Traitée par l'acide nitrique, elle ne fournit pas d'acide mucique, comme cela a lieu avec la dulcité. Elle se présente en cristaux déliés qui ne ressemblent en rien à ceux de la mannite et de la dulcité.

Elle possède d'ailleurs les caractères principaux qui sont communs aux matières sucrées de la formule $C^{12}H^{14}O^{12}$.

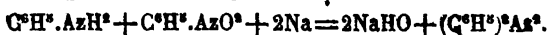
Ce n'est pas un produit de fermentation ; on a pu l'extraire du jus de sorbes pris à la sortie du pressoir.

Préparation de l'azobenzide, par W. RASCHAU (1).

Des différentes méthodes de préparation de l'azobenzide, la plus avantageuse est celle de Mitscherlich. Elle repose sur l'action de la soude alcoolique sur la nitrobenzine et sur la distillation de l'azoxybenzide produite. Voici comment l'auteur recommande d'opérer.

On dissout dans une cornue 1 part. de soude dans 5 à 6 part. d'alcool ; on fait bouillir au réfrigérant ascendant et on ajoute peu à peu 2 part. de nitrobenzine ; on peut ainsi, en quelques heures, transformer un ou deux kilogrammes de ce corps en azoxybenzide. On distille l'alcool, on ajoute de l'acide chlorhydrique étendu et de l'eau de chlore au résidu, puis on agite avec de la benzine (deux fois le volume de la nitrobenzine employée) pour dissoudre l'azoxybenzide, qu'on soumet ensuite à la distillation après avoir chassé la benzine. La distillation de l'azoxybenzide, quelles que soient les précautions employées, n'a pas lieu sans pertes notables, car, à un certain moment, la température s'élève subitement, et ce qui reste dans la cornue se charbonne. On évite cet accident en mélangeant l'azoxybenzide avec deux fois son poids de sel marin.

L'auteur a essayé une série de corps réducteurs pour transformer la nitrobenzine en azobenzide ; mais toutes ses expériences sont restées sans résultat. Il était intéressant, entre autres, de tenter la réduction de la nitrobenzine par l'aniline, qui, ainsi que l'a montré M. Glaser, peut être transformée en azobenzide par oxydation. Mais, même à 250°, et en présence d'agents déshydratants, tels que le chlorure de zinc, l'action a été nulle. Cependant l'auteur a obtenu de l'azobenzide en faisant agir du sodium, à l'état d'amalgame, sur un mélange d'aniline et de nitrobenzine ; le sodium commence alors la réduction, qui est achevée par l'aniline.



L'auteur se propose de répéter l'expérience avec de la toluidin pour arriver à une combinaison mixte.

La nitrobenzine anhydre n'est pas attaquée par l'amalgame de sodium, pas plus que par le sodium. Si l'on ajoute de l'eau, la réaction s'établit facilement et il se forme de l'azobenzide.

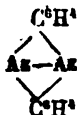
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, 36A. — 1872, n° 8.

Sur une nouvelle base aromatique, l'azophénylène,
par M. RASENACK (1).

Lorsqu'on soumet de l'azobenzoate de chaux à la distillation avec de la chaux, on obtient une huile rouge qui cristallise après quelque temps, et qui est recouverte et traversée par de longues aiguilles jaunes. Ce produit renferme deux corps : une base nouvelle, que l'auteur nomme azophénylène, et un corps rouge foncé qui reste à étudier.

L'azophénylène peut être séparé en petite quantité par sublimation, en longues aiguilles fines et brillantes, d'un jaune clair, fusibles à 170-171°. Il n'est que peu soluble dans l'eau bouillante ainsi que dans les acides étendus, et distille avec la vapeur d'eau; on le retrouve, dans le récipient, en petites aiguilles incolores. Il exige 50 part. d'alcool froid pour se dissoudre, et beaucoup moins d'alcool bouillant; il est moins soluble dans l'éther et dans la benzine. Il répand une odeur de cannelle quand on a le sublime. L'acide sulfurique concentré le dissout avec une coloration rouge foncé; l'eau le reprécipite. L'acide nitrique paraît le transformer en un dérivé nitré formant une masse cristalline brune.

L'azophénylène renferme $C^{12}H^6Az^2$ et peut se représenter par la formule de structure



Il s'unit directement au brome et à l'hydrogène.

Bromazophénylène : $C^{12}H^6Az^2Br^2$. — On l'obtient en ajoutant du brome à une solution d'azophénylène dans la benzine, jusqu'à ce qu'il ne se sépare plus d'aiguilles jaunes.

Hydrazophénylène : $C^{12}H^{14}Az^2$. — Lorsqu'on fait passer de l'hydrogène sulfuré dans une solution alcoolique d'azophénylène saturée d'ammoniaque, le liquide se colore en brun, et il se sépare des lamelles rhombiques incolores se colorant rapidement en bleu ou en vert; c'est l'hydrazophénylène. Quelquefois on observe la production d'un corps intermédiaire, se séparant en aiguilles bleues.

L'hydrazophénylène est presque insoluble dans l'eau et dans la benzine, peu soluble dans l'alcool. Il se dédouble à 200° en azo-

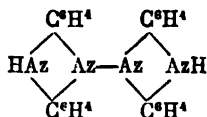
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 7, p. 367. — 1872, n° 2.

phénylène et hydrogène, en donnant presque toujours le produit intermédiaire bleu. Il se dissout à l'ébullition dans les acides étendus, avec une coloration verte, et s'en sépare en cristaux verts, n'ayant pas en général une composition constante. L'acide sulfurique le colore en vert foncé, la solution devient bientôt jaune, mais reprend sa couleur verte à l'air humide et laisse déposer des cristaux vert olive perdant de l'acide par les lavages à l'eau.

L'auteur a obtenu un chloroplatinate répondant à l'une des formules suivantes :



Les sels verts que l'on obtient renferment peut-être une autre base résultant d'un doublement de la molécule, avec élimination de H^2 ; la base donnant les sels verts serait alors



L'auteur ne cite aucun fait qui justifie cette hypothèse.

Recherches sur la diphenylamine, par MM. MERZ et WEITH (1).

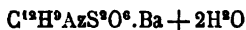
La diphenylamine employée par les auteurs était parfaitement exempte d'aniline et cristallisait dans la ligroïne en larges lames ressemblant à la naphthaline. Elle fondait à 54° .

La diphenylamine et l'acide sulfurique concentré (dans le rapport de 5:6) ne réagissent que lentement à 160° . Outre la diphenylamine intacte, le produit renfermait un acide monosulfureux et un acide disulfureux, faciles à séparer l'un de l'autre par leurs sels barytiques.

Le sel de l'acide monosulfureux



est peu soluble et cristallise en lamelles compactes; tandis que celui de l'acide disulfureux



est soluble et cristallise en choux-fleurs. Les sels de plomb présentent des différences analogues: le premier,



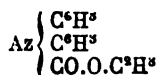
forme de fines aiguilles soyeuses. Le sel potassique $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{AzSO}^2.\text{K}$ cristallise dans l'alcool en lamelles blanches et brillantes. Ces sels, ainsi que les acides libres, sont très-stables: les derniers ne se dé-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 283. — 1872, n° 6.

composent que vers 200°. Chauffés à 200° avec de l'acide nitrique concentré, ils donnent une solution colorée en violet. La diphenylamine elle-même donne une coloration bleue. On obtient également une coloration violette par l'action du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique. Le permanganate de potasse produit dans la solution chlorhydrique de l'acide monosulfureux une coloration d'un vert intense et des flocons de même couleur.

L'acétyldiphenylamine Az $\left\{ \begin{array}{l} (C^6H^5)^2 \\ C^2H^5O \end{array} \right.$, préparée par le chlorure d'acétyle et la diphenylamine, forme de grandes tables à éclat nacré, généralement cunéiformes, fusibles à 99°,5.

La diphenylamine ne réagit pas à 270° sur le sulfure de carbone. Avec l'éther chloroxycarbonique, elle donne, outre du chlorhydrate de diphenylamine, l'uréthane



cristallisable dans la ligroïne en beaux prismes incolores, fusibles à 72°.

CHIMIE APPLIQUÉE.

Épaississant pouvant remplacer l'albumine,
par M. Ernest SCHLUMBERGER (1).

La caséine traitée à froid par l'eau en présence d'une petite quantité de magnésie (2 ou 3 part. de magnésie pour 100 part. de caséine) devient soluble; cette solution est épaisse et gommeuse et présente à peu près le même aspect que celle que produit l'ammoniaque, mais elle est moins liante; elle ne se coagule pas spontanément et il faut l'intervention de la chaleur pour atteindre ce résultat. Le coagulum, traité par les alcalis en solution, se dissout facilement. On peut donc imprimer les couleurs insolubles épaissies avec cette dissolution; il suffit, en effet, de les vaporiser pour les fixer; le grand inconvénient, c'est que les impressions produites dans ces conditions ne résistent pas aux liqueurs alcalines et aux savons. L'auteur arrive à remédier à ce grave défaut en augmentant la quantité de magnésie (5 à 10 part. pour 100 de caséine); il

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.*

obtient ainsi une pâte épaisse, semi-fluide et homogène, qui ne se dissout plus dans l'eau pure. Elle est, au contraire, soluble dans l'eau de baryte, et produit avec cette dernière une dissolution bien fluide et gommeuse. Par la chaleur, elle se coagule, et le coagulum formé est insoluble dans les liqueurs alcalines; c'est cette propriété qui permet de l'appliquer et de la substituer, dans certains cas, à l'albumine.

Pour préparer cette dissolution, on prend :

Caséine pulvérisée	1 kilogr.
Magnésie calcinée.....	75 grammes.
Eau	4 litres.

On délaye séparément la caséine et la magnésie avec les deux tiers de l'eau, puis on mélange et l'on agite jusqu'à ce que la masse s'épaississe; on l'abandonne alors douze heures; après ce temps, on a une pâte épaisse, à laquelle on ajoute 3 litres d'eau contenant en solution 300 gr. de cristaux de baryte; on chauffe le tout à 35° au plus, et l'on remue jusqu'à complète dissolution. Il suffit, pour préparer les couleurs d'impression, de mélanger intimement les poudres que l'on désire fixer (telles que l'outremer, le blanc de zinc, le noir de fumée, etc.).

Le litre de dissolution, préparée comme il vient d'être dit, contient donc 125 gr. de caséine. On a comparé les couleurs qui en dérivent avec les mêmes couleurs préparées à l'albumine et contenant 125 gr. d'albumine par litre. On a fait subir à ces échantillons les mêmes réactions, lavage à l'eau, puis savonnage tiède, etc. Après chaque essai, l'avantage est toujours resté au nouvel épaississant, soit comme éclat, soit comme solidité, soit enfin comme prix de revient.

Les couleurs d'aniline ne peuvent être employées avec cet épaississant qu'à l'état de laques; directement, elles sont précipitées par l'excès de baryte. Avec le vert Guignet, il faut employer une plus grande quantité de baryte, sans quoi il y a coagulation. Il en est de même lorsqu'on mélange ce nouvel épaississant avec d'autres épaississants, tels que l'empois d'amidon, celui de gomme adragante, de dextrine, de gomme du Sénégal, d'amidon grillé, etc. En tout cas, il est nécessaire de déterminer, pour chaque couleur, la quantité de baryte strictement nécessaire, et de conserver les couleurs à l'abri du contact de l'air, l'acide carbonique la décomposant peu à peu et formant à la surface un coagulum. On arrive du reste

facilement à ce résultat en recouvrant la couleur d'une couche d'huile ou d'essence de térébenthine.

Essai qualitatif du bismuth, par M. V. KOBELL (1).

La matière à examiner est traitée, si elle est exempte de soufre, par un mélange de parties égales d'iodure de potassium et de fleur de soufre; si la matière contient du soufre en quantité suffisante, il suffit d'ajouter l'iodure alcalin; puis on soumet le mélange, placé sur un charbon, au dard du chalumeau. S'il y a des traces de bismuth, il se forme une couleur fugace, de nuance écarlate, due à l'iodure de bismuth.

Par ce procédé, M. Richter a décelé la présence du bismuth dans de la nickeline blanche (chloanthite amorphe); les portions cristallisées n'en contiennent pas. La présence du plomb ne gêne pas; le plomb donne, traité ainsi, une coloration jaune foncé.

**• Dosage de la paraffine dans les bougies stéariques,
par M. HOCK (2).**

On saponifie la stéarine par une solution de potasse à chaud; la paraffine reste inattaquée et à l'état de globules huileux qui se solidifient par le refroidissement. On doit opérer au moins sur 5 gr. de matière. On précipite le savon formé par le sel marin; ce précipité englobe la paraffine; on jette sur un filtre, on enlève le savon par l'eau froide, et la paraffine restée sur le filtre est reprise par l'éther. On évapore l'éther; la paraffine se trouve ainsi isolée et peut être pesée.

Essai de la cochenille, par M. J. M. MERRICK (3).

On pulvérise finement l'échantillon à essayer, on en pèse de 2 à 2,5 gr. On traite cette quantité de matière par 750 cent. cubes d'eau, qu'on fait bouillir pendant une heure. On filtre la solution chaude. Après refroidissement, on prend 50 c. c. de cette solution qu'on verse dans une fiole de 200 c. c.; puis, à l'aide d'une burette, on y introduit une solution faible de permanganate, en ayant soin d'agiter fortement après chaque addition de 10 c. c. On ajoute assez

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCIII, p. 242. — Février 1872

(2) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCIII, p. 313.

(3) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCIII, p. 399. — Mars 1872.

de ce réactif pour faire passer la couleur de la cochenille au rouge chair (presque au jaune). Cette nuance, qui est assez difficile à saisir, doit être persistante et ne pas passer au jaune, même après cinq minutes. Suivant la quantité de permanganate employée pour atteindre cette teinte, on juge de la valeur relative des cochenilles. Les conditions suivantes sont indispensables dans l'application de ce procédé :

- 1° Employer une solution étendue de permanganate ;
- 2° Prendre, comme teinte sensible, une nuance légèrement rouge ;
- 3° Ne comparer les liquides agités fortement qu'après dix à quinze minutes.

**Composition et applications du guano de Mejillones (Bolivie),
par M. Herm. VOHL (1).**

Le guano de Mejillones se présente sous la forme d'une poudre fine, brun de cuir ; il n'y a dans la masse que quelques modules de la grosseur d'une noisette. Calciné, ce guano perd 14 à 15 %, de son poids et laisse 84 à 85 %, de cendres.

Traité par l'eau, il lui cède environ 6 % de guano sec. La solution renferme du sulfate de magnésium, du sulfate de calcium, ainsi que des chlorures de sodium, de magnésium, des nitrates et nitrites de soude, et des traces de potasse et d'acide phosphorique.

L'acide chlorhydrique dissout ce guano en donnant un dégagement d'acide carbonique et un dépôt ulmique brun qui, calciné, ne laisse pas de cendres.

Il y a en outre, comme dépôt, de petites parcelles de granite.

L'analyse quantitative a donné les résultats suivants :

100 parties de guano de Mejillones séché à l'air contiennent en moyenne :

Chaux	30,663
Magnésie	7,919
Oxyde de fer	0,146
Alumine	0,004
Potasse (Kali)	0,505
Sodium (Natrium)	1,453
A. phosphorique	35,860
Chlore	2,225
A. sulfurique	1,603

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCIII, p. 401. — Mars 1872.

Silice.....	0,046
A. carbonique.....	1,592
Eau s'évaporant à 100°.....	7,685
Matières organiques sans azote et eau combinée...	6,519
Azote.....	0,767
Granite insoluble dans HCl.....	2,283
Pertes.....	0,731

Comme on le voit, le guano de Mejillones est une source très-riche en acide phosphorique, et l'on peut l'utiliser comme source du phosphore et de ses composés, ainsi que comme engrais.

La richesse de ce guano en acide phosphorique est supérieure à celle des autres provenances. Ainsi

Le guano du Pérou contient.....	14	% d'acide phosphorique.
» de Jarvis ».....	21	»
Les os bruts ».....	22	»
Le noir animal ».....	31	»
Cendres d'os de l'Amérique du Sud.	33	»
Guano du rocher de Sombrero....	35	»
» Backer.....	35	»
» Mejillones.....	35,86	»

Pour transformer le guano de Mejillones en superphosphate, on en traite 100 kilog. par 80 parties d'acide sulfurique à 50 %; il faut éviter que la température dépasse 60 à 70°. On obtient ainsi 173,7 kil. de superphosphate, contenant 20 à 21 % d'acide phosphorique soluble.

Le guano de Mejillones contient plus de phosphore que les os, et peut les remplacer avec avantage pour préparer ce corps.

L'emploi de ce guano peut être direct; on n'a besoin ni de calcination ni de pulvérisation, comme pour les os. Vu son état pulvérulent, l'attaque par l'acide sulfurique est très-rapide.

100 parties de guano séché à l'air exigent, pour être transformées en phosphate acide de chaux, 41 à 42 parties d'acide sulfurique du commerce. On mélange cet acide avec cinq fois son poids d'eau, et on agite fortement le mélange.

La portion qui reste insoluble, contenant encore un peu d'acide phosphorique, peut être utilisée comme engrais.

Si l'on veut avec ce guano préparer de l'acide phosphorique et des phosphates, il faut augmenter la proportion d'acide sulfurique jusqu'à 59 à 60 %.

Dans le deuxième numéro de mars 1872, tome CCII, page 491,

l'auteur donne des détails sur la fabrication des superphosphates très-riches à l'aide du guano de Mejillones.

Bleu d'antimoine, par M. BOETTGER (1).

Cette couleur, qui est bien fixe et très-brillante, ne peut malheureusement pas s'employer sur la chaux. Pour l'obtenir, on dissout de l'antimoine métallique dans l'eau régale; on filtre la solution sur du verre pilé et on ajoute une solution étendue de prussiate jaune aussi longtemps qu'il se fait un précipité. Ce bleu est aussi beau que l'outremer. Avec du jaune de chrome ou de zinc, on obtient un vert analogue à celui de Schweinfurth et qui est beaucoup moins vénéneux. Ces couleurs s'emploient bien avec l'huile, la gomme et la colle.

Des falsifications des savons de potasse, par M. Herm. VONL (2).

Dans la fabrication des savons mous, on a cherché à remplacer les acides gras et la potasse par d'autres substances moins coûteuses; mais on a remplacé les acides gras par de la résine et la potasse par la soude.

L'expérience montre qu'on peut remplacer une partie des acides gras par de la résine, sans amoindrir d'une façon sensible les qualités du savon. On peut, quand on ne veut pas un savon d'huile pure, ne pas considérer cette addition de résine comme une falsification des savons mous. Mais il ne faut pas dépasser une certaine proportion; en général on peut admettre que l'addition de 10 %, de résine à l'huile à saponifier, ce qui correspond à environ 4 %, dans le savon, ne change pas les propriétés du savon; mais il ne faut pas aller au delà de 15 %, avec l'huile pure. Dans les fabrications où l'on ajoute du verre soluble (silicate alcalin) et de la fécule, l'addition de résine s'élève quelquefois à 25 %.

La substitution de la soude à la potasse ne change guère les qualités du savon; cependant il ne faut pas aller trop loin, car, surtout en hiver, le produit fait à la soude tend à se solidifier, se trouble et perd les apparences qu'on recherche.

Quand la quantité de soude ne dépasse pas 1,5 à 2 %, les savons

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCIV, p. 160. — Avril 1872.

(2) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCIV, p. 53. — Avril 1872.

conservent leur transparence, leur éclat et leurs qualités. En résumé, et dans les limites qui viennent d'être indiquées, l'introduction de la soude et de la résine ne peut pas être considérée comme une falsification.

Il n'en est plus de même des substances suivantes qui augmentent le poids, la teneur en eau et diminuent la qualité; ces substances sont les silicates alcalins, la fécule de pommes de terre ou autre et la silice provenant d'infusoires.

Par l'addition de ces matières on peut, avec 100 kil. d'huile, obtenir 370 kil. et même 400 kil. de savon, tandis qu'en opérant sans falsification, on ne peut avoir que 240 kil. d'un bon savon.

Ces substances nuisent tant aux propriétés chimiques qu'aux propriétés physiques qu'on recherche dans les savons mous. Le silicate de soude nuit par la causticité et le dépôt de silice qui gêne les lavages, etc.

Le lin, le chanvre, le coton sont détériorés par l'action mécanique de la silice.

La laine et la soie sont détériorées non-seulement par l'action mécanique, mais encore et surtout par la causticité du savon falsifié au silicate.

Pour reconnaître ces diverses falsifications, si préjudiciables aux divers consommateurs, l'auteur indique les procédés que nous allons indiquer.

Analyse qualitative. — On dissout le savon à examiner dans de l'eau distillée bouillante. Si le savon donne une solution limpide sans résidu, on est sûr qu'il n'y a ni argile ni silice d'infusoires; s'il se sépare au bout d'un certain temps une petite quantité d'un précipité bleu, noir ou verdâtre, il provient de la matière colorante (indigo noir ou sulfure de fer) qu'on a ajoutée au savon mou.

On décompose la solution claire par l'acide chlorhydrique étendu jusqu'à réaction acide; il peut alors se dégager soit de l'acide carbonique, soit de l'acide sulfhydrique.

Dans cette opération, on voit quelquefois se former un précipité bleu clair, qui est dû à la présence dans le savon d'un ferrocyanure. Ce ferrocyanure provient de ce que la potasse, suivant sa provenance, peut renfermer du cyanure de potassium, qui étant agité avec du fer ou du sulfure de fer, donne du prussiate jaune. Ce produit ne détériore en rien les savons. Le prussiate peut aussi provenir du bleu de Prusse, qu'on aurait employé pour colorer le savon.

Après avoir ajouté l'acide chlorhydrique, on décante et l'on agite la liqueur avec l'huile de Canada (*Canadol*).

Cette huile dissout les graisses et une partie de la résine. On sépare l'huile de la liqueur aqueuse; on ajoute à cette liqueur un peu d'iode en solution aqueuse ou dans l'iodure de potassium; s'il y a une coloration bleue violacée, c'est que le savon contenait de la fécule.

La solution aqueuse est ensuite évaporée à sec; on retraits le résidu par l'acide chlorhydrique et on chauffe de nouveau. S'il y avait de la fécule, la matière brunit et on constate l'odeur fade propre à la fécule de pommes de terre.

Si le résidu, après calcination au creuset de platine, laisse une matière blanche, c'est de la silice qui peut provenir soit du silicate alcalin, soit des infusoires, ce qu'on peut reconnaître au microscope.

La portion liquide est évaporée au bain marie; le résidu est repris par un mélange d'alcool et d'éther (A).

On chasse ces liquides et on reprend le résidu par l'eau: s'il y a réduction par la liqueur cupropotassique, c'est que le savon contenait de la fécule. Pour rechercher la glycérine, on ajoute quelques gouttes de sous-acétate de plomb à la liqueur, pour précipiter les matières colorantes et gommeuses. On filtre, on précipite les métaux par l'hydrogène sulfuré, on filtre de nouveau, on évapore à sec et l'on reprend par l'alcool et l'éther; ce mélange évaporé laisse de la glycérine pure.

Le résidu (A), qu'on a repris par l'alcool et l'éther, est chauffé au rouge dans un creuset; on reprend par l'eau, on ajoute de l'antimoniate de potasse: on décèle ainsi la présence de la soude.

Pour mettre en évidence la résine, on ajoute à la solution dans le *canadol* 9 à 10 fois son volume de *canadol* pur; s'il y a de la résine, la liqueur se trouble et il se précipite une masse gommeuse et brunâtre.

L'auteur donne ensuite des méthodes pour doser dans les savons mous l'eau, les acides gras, l'acide silicique, la fécule et les alcalis.

En appliquant ces méthodes à divers savons mous d'origine allemande, il a formé un tableau dont nous extrayons les résultats suivants:

Provenance et marques.	Acides gras.	Alcalis (total).	Potasse.	Soude.	Glycérine.	Eau.	Produits frauduleux.			Aspect du savon.
							Silice soluble.	Silice insoluble.	Fécule.	
Aix-la-Chapelle. { PN..... A. W....	41,94	10,20	10,20	Traces.	4,62	43,22	»	»	»	Limpide.
	30,19	9,55	7,71	1,84	4,11	56,00	0,13	»	»	Opalescent.
Bonn sur le Rhin. R.....	34,42	9,06	6,70	2,35	Traces.	43,60	0,94	0,13	11,83	Trouble.
Cologne. { W. C..... Gebr. R.....	41,12	6,63	6,63	Traces.	30,11	48,23	»	»	»	Limpide.
	34,03	9,52	8,63	0,88	Traces.	41,28	0,13	»	15,02	Très-trouble.
Deutz. A. V. H. I.....	45,63	9,37	7,59	1,78	»	40,56	0,007	»	4,41	Cristallin.
Duisburg. C. B.....	20,22	8,41	7,50	0,93	Traces.	57,08	0,66	»	13,61	Trouble.
Mannheim { A. B. I..... (Ludwigs- C.V.B. Worms. hafen).	5,52	10,69	»	10,69	Traces.	50,40	33,40	»	»	Durissant à l'air.
	3,29	10,54	»	10,54	Traces.	52,97	31,19	»	»	

Par cette dernière analyse on peut voir jusqu'où peut aller la mauvaise foi industrielle, même en Allemagne.

**Mode de purification de l'acide rosolique,
par M. Ch. GÉRARD (1).**

La plupart des auteurs qui ont signalé la coloration rouge que prenait le phénol sous l'influence de certains agents oxydants, ont opéré sur des phénols bruts. Il suffit pour s'en convaincre de consulter leurs travaux. Ce n'est que depuis quelques années que l'industrie livre des produits sinon chimiquement purs, au moins cristallisés et présentant un point d'ébullition à peu près fixe. Ces produits n'en sont pas moins constitués en grande partie par un mélange de phénol et de crésylol solide; il faut pour arriver à les séparer par la distillation opérer sur de grandes quantités, et l'on rencontre pour ces deux corps les mêmes difficultés que pour la séparation d'un mélange d'aniline et de toluidine.

Le point de fusion des deux homologues est le même et le point d'ébullition ne diffère que de 16° (phénol 187°); (crésylol 203°); l'on est donc obligé d'avoir recours à un grand nombre de distillations fractionnées. On peut cependant par des distillations répétées, en présence d'une certaine quantité de potasse ou de chaux caustique, arriver à se débarrasser du crésylol.

Le phénol pur synthétique chauffé avec des corps oxydants, comme l'acide arsénique, le nitrate de mercure, sulfate de mercure, etc., ne donne pas d'acide rosolique; il se forme une matière noir-brun.

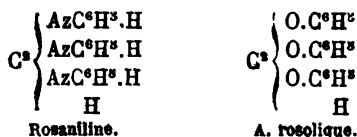
Le même phénol chauffé avec un corps pouvant fournir un dérivé de la série méthylrique, comme le mélange d'acide oxalique et sulfurique, les dérivés de l'acide formique, l'iodoforme, l'iodure d'amyle, fournit de l'acide rosolique. Certains dérivés bromés et iodés du phénol, chauffés avec une solution alcoolique de potasse, etc., donnent également naissance à une certaine quantité d'acide rosolique. Il est du reste facile de concevoir dans ces réactions la formation du méthylbenzol ou d'un de ses dérivés hydroxylés.

De son côté, le crésylol solide, pur et synthétique, peut donner de l'acide rosolique chaque fois que sous une action violente il perd CH^3 et passe dans la série phénylique.

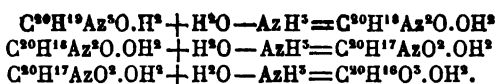
MM. Wanklyn et Caro ont obtenu il y a quelques années, en faisant réagir sur la rosaniline l'acide hypoazotique, une combinai-

(1) Ce travail a été fait au laboratoire de M. Wurtz.

son explosible correspondant à la formule $C^{20}H^{10}Az^2$, laquelle leur a fourni, par une ébullition prolongée avec l'eau et l'acide nitrique, de l'acide rosolique $C^{20}H^{10}O^3.OH^2$:



Par l'action d'un mélange de nitrite de baryum et de bioxyde de baryum sur un sel de rosaniline, on a fabriqué et livré à l'industrie, sous le nom de géranosine, une matière colorante contenant une certaine quantité d'acide rosolique et des corps décrits par M. Liebermann. Enfin, plus récemment, M. C. Liebermann a fait réagir sur la rosaniline ou sur un de ses sels, sous pression, l'eau à la température de 205° . Il a obtenu ainsi une série de bases et finalement de l'acide rosolique, d'après les équations suivantes :



Dans ces expériences, une des grandes difficultés est de séparer l'acide rosolique, soit des traces de rosaniline, soit des produits secondaires qui se forment. Je suis arrivé à surmonter cette difficulté en chauffant les matières résultant de ces réactions avec l'aniline, et transformant ainsi l'acide rosolique en une matière bleue, connue sous le nom d'azuline (anilide de l'acide rosolique). La matière bleue produite, la méthode à suivre devient des plus faciles. On commence par traiter la masse bleue par l'acide chlorhydrique, afin d'enlever l'excès d'aniline et une partie des impuretés qui restent dissoutes dans le sel d'aniline ; on lave la masse solide bleue à l'eau, on la sèche et on la pulvérise ; on la reprend alors par une solution aqueuse de potasse jusqu'à ce qu'elle ne cède plus rien à cette dernière. La solution aqueuse précipitée par HCl donne un mélange de matières se dissolvant en vert dans l'alcool. La matière insoluble dans la potasse et pouvant contenir une certaine quantité de rosaniline triphénylique est reprise par l'acide chlorhydrique étendu, puis lavée à l'eau distillée. On la sèche, puis on la place dans un appareil cohobateur, où on la soumet aux vapeurs de chloroforme, ou mieux de benzine cristallisable. On la sèche et on la dissout de nouveau dans l'alcool ; on filtre et on évapore la solu-

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS.

(TOME DIX-SEPTIÈME, NOUV. SÉRIE, 1^{re} SEMESTRE, 1872.)

- A
- AARLAND (G.) et E. CARSTANJEN. Électrolyse de l'acide itaconique, 221.
- ABEL (C. D.). Teinture des déchets de laine, 382.
- ABELJANZ. Éther chloré, 162.
- ADAMS (Is.) et MERRICK. Chlorure de nickel ammoniacal, 555.
- ADRIANZ (A.). Dosage de l'acide phosphorique, 36.
- AILKEN et R. MAC ALLEY. Alun, 189.
- ALBRECHT (Max.). Acide sulfométhyltrisulfonique, etc., 307.
- ALLART. Teinture de la laine, etc., 384.
- ALLEN (A. H.). Solubilité de l'or et stabilité du nitrate d'or, 504.
- ALMÉN. Recherche de l'albumine dans l'urine, 178.
- ANDERSON (J.). Production du fer, du sodium, du potassium et de leurs composés, 379.
- ARBRE (W. F. de l'). Combin. des alcaloïdes avec les acides de la bile, 462.
- ARMSTRONG. Action de l'acide nitrique sur l'acide dichlorophénolsulfureux, 66. — Nitrochlorophénols, 459. — Dérivés nitrés des acides dichlorophénolsulfureux, 460.
- ASCHER (Max.). Dérivés trisubstitués de la benzine, 275.
- AVERBACH (G.). Purification de l'alizarine, 96.
- B
- BANTER (A.). Combin. des aldéhydes avec les phénols, 276, 457.
- BALL. Eaux du gaz, 480.
- BANG. Voy. BLANCHARD.
- BARBAGLIA. Acide benzylsulfureux, 461.
- BARBIER (Ph.). Production de cymène par la terpine, 16.
- BARDY (Ch.). Voy. DUSART.
- BASSETT. Eulyte et dyslyte, 415.
- BATEMAN (A. H.). Combustibles artificiels, 430.
- BAUMHAUER (H.). Solidification du brome, 28. — Action de HBr sur la nitronaphthaline, 80.
- BAUMHAUER (E. H. de). Séparation du fer, du nickel et du cobalt, 41.
- BEHR (Arno). Dérivés du tétraphényl-éthylène, 456.
- BEILSTEIN et KUHLEBERG. Acide cinnamique et dérivés, 325.
- BENRATH. Verres de baryte, 283.
- BÉRARD (E. P.). Sur le salant, 86.
- BERTHELOT (M.). Action du chlore sur le sulfure de carbone, 146. — Acide camphique, 390.
- BIEDERMANN (R.). Voy. Eug. SELL.
- BISCHOFF (C.). Recherches sur le chloral, 267. — Action du chlore sur CyH en solution alcoolique, 305.
- BISCHOFF (C.) et A. PINNER. Cyanhydrate de chloral et acide trichlorolactique, 314. — Acides trichlorolactique et trichlorangélique, 413.
- BLAIR. Préservation des bois de navires, 189.
- BLANCHARD, BANG et PROVOST. Extraction de l'ammoniaque, 335.
- BLOCHMANN. Spectre du calcium, 28.
- BLONDLOT. Fermentation du sucre de lait, 271.
- BLUMER-ZWEIFEL. Bleu d'aniline pour impression, 237.
- BÖTTGER (R.). Bleu d'antimoine, 570.
- BOUCHARDAT (G.). Éthers acétiques de la dulcite et de la dulcitane, 194, 242. — Transform. de l'acétone en hydrure d'hérylène, 197. — Combin. de la dulcite avec les hydracides, 391, 433. — Bases organiques dérivées des sucres (dulcitamine), 539.
- BOUIS (J.). Recherche de l'acide chlorhydrique dans les cas d'empoisonnement, 46. — Falsification du kirsch, 487.
- BOURGOIN (Edme). Acide oxymaléique, 2. — Falsification de l'essence d'amandes amères, 243. — Non-décomposition de l'eau dans les électrolyses, 244.
- BOUSSINGAULT (J.). Sorbite, 560.
- BOUTLEROW (A.). Oxydation des alcools tertiaires, 215.
- BOWER (J.). Affinage du fer, 432.
- BRAUN (B.) et Ph. GREFF. Décomposition de l'aniline du commerce, 456.
- BRESSON (A.). Asphalte, 480.
- BROAD (J.). Pâte à papier, 377.

BRÜCKE. Séparation de la dextrine et du glycogène, 81.
BRUNNER (R.). Acide phényldisulfureux, 69.

C

CARLES (P.). Givre de vanille, 2, 17.
CARIUS (L.). Acides phénaconiques et fumarique, 59.
CARON (H.). Fer brûlé et cristallisé, 278.
CARSTANJEN (E.). Acétylène et allylène, 121. — *Voy. AARLAND*.
CARVÈS. Briques réfractaires, 142.
CHABRIER. Modification de l'acide nitreux au contact du sol, 471.
CHAMPION (P.). Sur le nitréthyl, le nitroglycol, etc., 163.
CHANCEL. Contraction des solutions de sucre et nouveau procédé saccharimétrique, 282.
CHAPMAN (G. T.). Durcissement du caoutchouc, 479.
CHAUDET. Saturation par SO_2 pour l'obtention de divers produits industriels, 334. — Emploi des savonules sodiques, etc., contenus dans les bois de teinture, 383.
CHEVALLOT. Décomposition de la pyrite, etc., 143.
CLARK (J.). Analyse du fer chromé, 37.
CLARK (A. M.). Traitement du cancer, 375. — Conservation des carènes de vaisseaux, 381.
CLAUS (Ad.) et KÆLVER. Dichloroglycide, 559.
CLAUS (Ad.) et NACHMACHER. Dichlorhydrine, 557. — *Voy. aussi NACHMACHER*.
CLEMENDOT. Fabrication du cristal, 383.
CLÈVE (P. F.). Bases ammoniacales du platine (3^e partie), 100. — Bases du platine contenant des bases organiques (4^e partie), 294.
CLIFFORD (G.). Creusets, 190.
CLOËZ (S.) et ER. GUIGNET. Composition du vert de Chine, 247, 385.
COPPET (L. C. de). Température de cristallisation des solutions sursaturées, 146. — Préparation des solutions sursaturées, 200. — Sursaturation du chlorure de sodium, 201.
CORAY (B.). *Voy. V. MERZ*.
CORNU. Chaleur spécifique des liquides, 98.
CURTIS (W. J.). Extraits, 378.

D

DALE (R. S.) et C. SCHORLEMMER. Aurine, 94.
DANIEL (C.). Peinture sur étain, 526.

DAREMBERG (G.). Oxydations incomplètes dans l'organisme, 290, 292.
DAREMBERG (G.) et A. MÉEUVAND. Action physiologique de la digitaline cristallisée, 443.
DAUN (J. T.). Blanc de perle, 381.
DAY (S. J. V.). Raffinage du sucre, 189.
DEACON (H.). Chlore et acide sulfurique, 191. — Sulfate de soude, etc., 376.
DEWLINGS. Décoloration des sirops, 189.
DITTE (A.). Sulfure de sélénium, 118. — Volatilisation apparente du sélénium, etc., 554.
DUCLAUZ (E.). Iodure d'amidon, 272.
DCLK (L.). *Voy. MEYER*.
DUNCAN (J.) et J. A. R. NEWLAND. Sucre, 379.
DUBART et BARDY. Transform. du phénol en alcaloïdes, 274.

E

EISFELDT (H.) et C. THUMB. Régénération du noir animal, 476.
EMMERLING (A.). *Voy. O. JACOBSEN*.
ERKMANN (H. L.). Gravure sur métaux par l'acide chromique, 88.
ERLENMEYER (E.). Préparation de l'alcool absolu, 55.
ERLENMEYER (E.) et E. HELL. Acides valérianiques isomériques, 169.
ESTOR (A.). et C. SAINT-PIERRE. Analyse des gaz du sang, 374.
EVANS (F. G.). Purification du gaz, 376.
EIXNER (A.). Synthèse du peroxyde d'azote, 503.

F

FAALBERG (C.). Dosage du sulfure de calcium dans le charbon d'os, 474.
FAITHORN (Rob.). Hydrate de chloral du commerce, 475.
FERRIÈRES (E.). Action de l'éther sur les iodures, 504.
FISCHER (F.). Expériences de diffusion, 449. — Extraction des huiles par le sulfure de carbone, 476.
FITTING (R.). Acide bromophénylsulfureux, 224. — *Voy. RAMSAT*.
FLECK (H.). Dosage de AlH^3 dans les eaux, 505.
FLÜCKIGER (A.). Réactions des huiles, 139. — Nataloine, 328.
FONTAINE. *Voy. SCHEUTZENBERGER*.
FORREED (J.). Purification de la levûre, 376.
FRANCHIMONT (A.) et Th. ZINCKE. Alcool hexylique de l'essence d'heracleum, 56. — Acide nonylique, 221.

- FRANZ (Beno). Densité de quelques solutions salines, 522.
- FRESENIUS (H.). Coralline, 426.
- FREYCINET (Ch. de). Procédés d'assainissement dans le nettoyage des chiffons, 140.
- FRIEDEL (C.). Transform. de l'iodure de silicium en éther silicique, 290. — Sur l'isomorphisme entre le nitrate de soude et le spath, 482.
- FRIEDEL (C.) et R. D. SILVA. Action du chlorure d'iode sur le chlorure de propylène, 98, 193. — Action de l'argent sur le chloriodure d'éthylène, 242. — Recherches sur la trichlorhydrine, 386 — Chlorobromure et chloriodure de propylène, 532. — Action du chlorure d'iode sur le chloroforme, 531.
- FURSTENAU (C.). Fabrication de l'outremer, 232.
- GAL (H.). Action des métaux sur l'iodure d'acétyle, 531.
- GAUTIER (Arm.). Action du phosphore sur l'iodoforme, 3.
- GEGERFELT (H. de). Éther glycérique, 63.
- GERNEZ (D.). Rates d'absorption des solutions d'acides hypoazotique, chlorure, etc., 257. — Spectre d'absorption du chlore et du chlorure d'iode, 258. — Spectre des vapeurs de soufre, etc., 259.
- GEUNS (J. van). Voy. W. GÜNNING.
- GEUTHER (A.). Décomposition de PCl_3 par l'eau, 116. — Hydrate antimonique, 207.
- GEUTHER (A.) et L. SCHIEL. Nitrosodithiylène, 214. — Action de l'éthylate de sodium sur le benzoate d'éthyle, 214.
- GENTL (W. F.). Oxycyanure de carbone, 212.
- GIRARD (A.). Industrie saunière du Portugal, 526.
- GIRARD (Ch.). Sur la production de la diphenylamine, 99.
- GIRARD (Ch.) et G. de LAJRE. Formation de la diphenylamine, 458. — Acide rosolique, 574.
- GIRARD (R.). Pseudotoluidinurée, 69.
- GLADSTONE (F. H.). Huiles essentielles, 323.
- GLADSTONE et TRIEB. Décomposition de l'eau par le zinc, 551.
- GLASER (C.). Voy. C. GRAEBE.
- GORE (G.). Fluorure d'argent, 33. — Pouvoir dissolvant du cyanogène liquide, 49.
- GORUP-BESANZ (E. de). Pyrocatechine dans les plantes, 77.
- GOTTLIEB (J.). Acide monochlorocitramalique, 57.
- GRAEBE (C.). Densité de vapeur de combin. organiques peu volatiles, 231.
- GRAEBE (C.) et C. GLASER. Carbazol, 229.
- GRAEBE (C.) et C. LIEBERMANN. Dérivés anthracéniques, 89.
- GRÄGER. Argent pur, 184.
- GRANDEAU (L.). Rôle des matières organiques dans la nutrition des végétaux, 473.
- GRANDVILLE. Voy. SMITH.
- GRIEFF. Voy. B. BRAUN.
- GRIESS (P.). Ethers uramidobenzolique et carboxamidobenzolique, 125. — Acide uramidodinitrophénique et dérivés, 365. — Dérivés de l'acide uramidobenzolique, 416. — Nouveaux acides sulfamidobenzoliques, 516.
- GRIESSMEYER (V.). Action de l'iode et du tannin sur l'amidon et la dextrine, 60.
- GRIMAOX. Recherches sur le tétrachlorure de naphthaline, 386, 481.
- GRISART. Impression sur tissus, 383.
- GROTHE (H.). Emploi de l'acide molybdique comme matière colorante, 236. — Emploi de l'alizarine artificielle pour rouge turc, 238. — Couleurs d'aniline à l'iode, 286.
- GRUNER (L.). Action de l'oxyde de carbone sur le fer et sur ses oxydes, 134.
- GUICHARD et THIRIAULT. Remplacement du sucre en teinture, 384.
- GUIGNET (Er.). Action du chlore sur le sulfure de carbone, 145. — Voy. S. CLOEZ.
- GÜNNING (W.) et J. van GEUNS. Taches de sang, 81.
- GUSTAVSON (G.). Remplacement réciproque de quelques métalloïdes, 27. — Action de P_2O_5 sur le tétrachlorure de carbone, 213.
- GWYNE (G.). Traitement des corps gras, etc., 191.
- HABERMANN (J.). Acide dextronique, 415.
- HAGMANN (E.). Formation d'acide propionique par l'oxyde de carbone et l'éthylate de sodium, 165. — Dérivés cyanés du chloral, 349.
- HAGER. Recherche de la pipérine, 328.
- HARGREAVES (J.) et T. ROBINSON. Fabrication des sulfates de soude et de potasse, 144. — Absorption des gaz, 375. — Traitement des pyrites, 376. — Sulfate de soude, 377. — Fabrication du chlore, 431.
- HAUTEFEUILLE (P.). Voy. L. TROOST.
- HELL (E.). Voy. ERLENMEYER.

RENNINGER (A.). Dosage volumétrique du zinc, 112. — *Voy. G. Vogt.*
 HENRY (L.). Dérivés de la glycérine (combin. du glycide), 408. — Préparation de l'éther propargylique, 410.
 HENRY (M.). Séparation de l'argent et du plomb, 432.
 HERMANN (R.). Combin. du tantale, 260.
 HESSE (O.). Quinamine, 422. — Recherches sur les bases de l'opium, 463.
 HILRY. Extraction de la garance, 142.
 HILGER. Inosite dans le jus de raisin, 370. — Paralumine dans la sérosité de l'ascite, 872.
 ROCK. Dosage de la paraffine dans les bougies, 567.
 HOFMANN (A. W.). Phosphines aromatiques, 262. — Oxydation des phosphines méthyliques et éthyliques, 263. — Faits relatifs aux bases éthyliques, 452.
 HOFMANN (A. W.) et MARTIUS. Méthylation du phényle dans l'aniline, 123.
 HORSIN-DÉON. Sucrate de chaux, 146, 155.
 HOZZEAU (A.). Ozone concentré, 255. — Ozone dans l'air de la campagne, 444.
 HUEBNER (H.). Action de la potasse sur l'acide orthobromobenzoïque, 368.
 HUEBNER (H.) et WERN. SCHNEIDER. Phénols binitrés, 356.
 HUIZINGA. Glucose dans l'urine normale, 177.
 HUNT (W.). Préparation du chlorate de potasse, 376. — Tannage, 380.
 HUPPERT (H.). Action de l'acide chloracétique sur la méthylguanidine, etc., 52.
 HUSEMANN (Th.). Empoisonnement par le phénol, 82.

II — J

IRVINE (R.). *Voy. A. P. PRICE.*
 JACOBSEN (O.) et A. EMMERLING. Recherches synthétiques sur le groupe urique, 49.
 JANNASCH (P.). Produits du goudron de houille de 161 à 169*, 228.
 JANNASCH (P.) et H. SUSSENGUTH. Pseudocumène bibromé, 229.
 JEAN (Ferd.). Dosage du glucose, 47.
 JEHN (C.). Cyanures de cobalt et de nickel, 451.
 JOHNSON (J. H.). Gaz des hauts fourneaux, 378. — Fabrication de la bière, 378.
 JOLY. Falsification des couleurs d'aniline, 141.
 JUNGLEISCH. Préparation de l'acétylène, 145. — Préparation de l'acide glycolique, 242.

K

KACHLER (J.). Recherches sur le groupe camphorique, 419.
 KÉKULÉ (A.). Butylglycol nouveau, 270.
 KIELMEYER. Impression de la coralline sur laine, 576.
 KNAB (D. C.). Utilisation des déchets d'animaux, 378.
 KNAB (O.). Conservation de la bière, 478.
 KNOP (W.). Nouvel acide des lichens, 420.
 KOBELL (de). Essai du bismuth, 567.
 KÖLVER. *Voy. CLAUSS.*
 KÖNIG (J.). Précipitation de l'acide phosphorique par le molybdate d'ammoniaque, 208.
 KOLB. Densité de l'acide chlorhydrique, 280.
 KOLBE (H.). Action de l'eau sur les sulfures solubles, 29. — Action réductrice de l'hydrogène occlus, 30. — Acide chlorocitramalique, 59. — Isomère de l'oxysulfure de carbone, 207.
 KÖNIGS (E.). Sulfate de soude, etc., 190.
 KONNINCK (L. de) et MARQUANT. Action de PCl_5 sur la nitronaphtaline, 231.
 KOPP (Em.). Acide paraphénolsulfureux, 65.
 KREEKE (F. W.). Décomposition du chlorure de manganèse, 448.
 KRETSCHMAR (O.). *Voy. C. LIEBERMANN.*
 KRIWAXIN (W.). Constitution de l'éthylène, 119. — Dichloracétone, 120.
 KÜHLBERG. *Voy. BEILSTEIN.*
 KURZ (C. M.). Dérivés de la butyrylène, 320.

L

LADENBURG (A.). Série silicoheptylique, 53, 511.
 LAGRANGE. Épuration des eaux pour chaudières, 383.
 LAIR. Extraction des mélasse, 141.
 LAIRE (G. de). *Voy. GIRARD.*
 LAKE (W. R.). Mélange lubrifiant, 191. — Composition pour le traitement des peaux, 382. — Fabrication de fer et d'acier, 432. — Gaz d'éclairage, 480.
 LALANDE (F. de) et M. PRUD'HOMME. Fabrication continue de chlore, 290, 385.
 LAMY. Fabrication du chlore, 242.
 LAMY (fils). Couleur puce grenat de naphtylamine, 334.
 LANDOLPH (Fr.). Dérivés du cymène, 520.
 LAREN (Mac). *Voy. R. C. MOFFAT.*
 LARKIN, LEIGHTON et WHITE. Préparation du fer et de l'acier, 189.
 LAWSON (H.). Chlorure de platine cristallisé, 504.
 LE BEL (Ach.). Hydrocarbures de Pechelbronn, 3.

- LE BEL (Ach.) et A. MÜNTZ. Matière colorante noire des bitumes, 156, 193.
- LECOQ DE BOISBAUDRAN. Dosage de quelques métaux par électrolyse, 41. — Préparation des sels de césium et de rubidium, 551.
- LEFFLER (C. J. L.). Fonte miroitante, 431.
- LEIGHTON. *Voy.* LARKIN.
- LEMONTOFF (Mlle Julie). Diphénine, 517.
- LETTIS (Ed.). Isocyanate de benzyle, 324. — Combin. du sodium avec la glycérine, 412.
- LEUCHS (G.). Richesse de l'indigo et densité, 236.
- LEWIS (J. S.). Papier de sûreté, 479.
- LIEBERMANN (C.). Décomposition de la rosaniline, 332. — *Voy.* C. GRAEBE.
- LIEBERMANN et O. KRETSCHMAR. Sur l'éther propargylique, 166.
- LIMPRICHT (H.) et H. SCHWANERT. Alcools toluylénique, isotoluylénique et stilbénique, 71.
- LINDROTH (Klas). Cristallisation de l'hydrate de sodium, 448.
- LINNEMANN (Ed.). Distillations fractionnées, 26. — Constitution de l'alcool allylique, 55. — Synthèse de l'alcool propylique normal, 160. — Combin. propyliques normales, 216. — Transform. de l'alcool propylique normal en alcool isopropylique, 217. — Synthèse de l'alcool butylique normal, 318. — Combin. butyliques normales, 319. — Différences entre les points d'ébullition, 509. — Transform. de l'alcool butylique en hydrate de butylène, 512; — de l'alcool isobutylique en triméthylcarbinol, 513.
- LINNEMANN (Ed.) et V. de ZOTTA. Production du phénol par la glycérine, 62. — Réduction de l'acide formique, 160. — Synthèse de l'acide butyrique normal, 317. — Transform. de l'alcool butylique normal en alcool isobutylique, 508. — Réduction de l'acide isobutyrique, 512. — Transform. du triméthylcarbinol en alcool isobutylique, 515.
- LISENKO. Dosage de l'hydrogène dans l'hydruure de palladium, 117.
- LOBSTEIN (de). Dépôts métalliques, 480.
- LÖW. Appareil à ozone, 333.
- LÖWE (J.). Solubilité des oxydes de cuivre et de bismuth dans la glycérine, 47.
- LOSANITSCH (M.). Essence de moutarde phénylique chlorée et iodée, 364.
- LOSSEN (W.). Chlorhydrates d'hydroxylamine, 32. — Dérivés benzoyliques de l'hydroxylamine, 358.
- LOSSEN et P. SCHIFFERDECKER. Isurétine, 345.
- LOUGHLIN (Eneu). Manganèse métallique, 556.
- LOWE (W.). Pâte à papier, 377.
- LUCK (E.). Essai des manganèses, 184.
- LUCIUS (E.). Congélation de l'aniline, 364.
- LUDWIG (R.). Analyse des gaz, 506. — Action de l'acide chromique sur l'oxyde de carbone, etc., 510.
- LUDWIG (H.) et H. MUELLER. Glucoside coloré, 328.
- LUNGE (G.). Traitement des mélasses par la baryte, 233.
- LUPTON (J. I.). Eaux d'égouts, 380.
- LUTSCHAK. Combin. de l'ammoniaque avec quelques sels organiques, 161.
-
- MAC ALLEY (R.). *Voy.* AILKEN.
- MACTEAR (J.). Emploi des résidus de la soude, 431.
- MAITLAND (W. H.). Dépôt de cuivre sur le fer, 479.
- MALY (R.). Dosage du sucre dans l'urine, 182. — Acide abiétique, 278. — Transform. des acides oxy- et paroxybenzoïque dans l'économie, 362. — Transform. de la bilirubine dans la matière colorante du sang, 372.
- MANOURY. Purification des sucres, 142.
- MARKOWNIKOW (W.). Oxydation de la dichlorhydrine, 120. — Sur l'heptylène et sur ses dérivés, 122.
- MARQUART (P.). *Voy.* L. de KONNINCK.
- MARTIN. Fabrication des alcalis caustiques, 333.
- MARTIUS. *Voy.* HOFMANN.
- MASSUL. *Voy.* RABUTEAU.
- MAUMENÉ. Action du chlore sur CS², 145. — Acide hypoazoteux de Divers, 145, 193. — Action de l'eau et de la chaleur sur le sucre, 442, 481.
- MEGHVAND (A.). *Voy.* G. DAREMBERG.
- MENDELEJEFF (D.). Régularités des propriétés des éléments chimiques, 26.
- MENSCHUTKIN. Amides et imides, 222.
- MERCIER (G.). Fabrication du minium, 133.
- MERRICK (J. M.). Essai de la cochenille, 567. — *Voy.* IS. ADAMS.
- MERZ (V.) et B. CORAY. Action des alcalis sur la nitrobenzine, 64.
- MERZ (V.) et W. WEITH. Pentachlorophénol, 63. — Diphénylamine, 564.
- MEUNIER (Ch.). *Voy.* SCHREUER-KESTNER.
- MEYER (V.) et L. DULK. Action du chlorure d'acétyle sur l'alcoolate de chloral, 164.
- MEYER (V.) et O. STUBER. Action de l'éther nitreux sur la benzamide, 174. —

- Substitution des amides aromatiques, 175. — Sur quelques dérivés de la benzine, 273. — Nouveaux éthers nitreux, 354.
- MICHAELIS (A.). Décomposition du sulfobromure de phosphore par l'eau, 114. — Sulfochlorobromure de phosphore, 115. — Chlorobromure de phosphore, 116. — Action de PCl_3 sur quelques anhydrides et chlorures, 205.
- MOFFAT (R. C.) et Mc. LAREN. Traitement des huiles minérales, 381.
- MOIGNO (F.). Mélange explosif de phosphore et de chlorate de potasse, 553.
- MORAWSKI (T.). *Voy. L. SCHINNERER.*
- MOSCAINI (L.). Action de la lumière sur l'huile d'olive, 476.
- MUELLER (Arm.). Bleu dérivé du phénol, 430.
- MUELLER (E.). Oxyde d'étain comme mordant, 287.
- MUELLER (H.). *Voy. E. LUDWIG.*
- MUELLER (O.). Synthèse de l'acide formobenzoylique, 74.
- MUENDER (G.) et B. TOLLENS. Acide dibromopropionique, 315.
- MÜNTZ (A.). *Voy. A. Le BEL.*
- MYERS (J.). Dessiccation des gaz, 449.
- NAHMACHER. Diiodhydrine, 558.
- NAHMACHER et CLAUS. Action de AzH_3 sur la dichlorhydrine, 558. — *Voy. aussi CLAUS.*
- NERCKI (M.). Recherches sur le groupe urique, 159. — Oxydation des combin. aromatiques dans l'organisme, 180.
- NEWLANDS (J. A. R.). Alun, 190. — *Voy. DUNCAN.*
- NEWTON. Pâte à papier, 190. — Corrosion du fer, 432.
- NICHOLSON (E. C.) et PRICE. Coton-poudre, 479.
- NILSSON (L. F.). Sulfures d'arsenic, 30.
- NISSEN (H. N.). Encre à copier, 479.
- NORDSTRÖM (Th.). Sulfocyanates mercuriques doubles, 345. — Fer météorique de Ovifah, 450.
- OPPENHEIM (Alph.). Transform. de l'essence de térébenthine en cymène, 321.
- PARKES (A.). Fabrication du fer, 480.
- PARNACOTT (E. J. W.). Solidification des huiles, 378.
- PASTEUR. Fabrication de la bière, 144, 384.
- PATERNO (E.). Chlorobromure de carbone, 212. — Action du chlorobromure de phosphore sur le chloral, 213. — Nouveau phénol, 224.
- PAUL (B. H.). Emploi des résidus de goudron pour le pavage, 377.
- PÉLIGOT (Eug.). Répartition des alcalis dans les végétaux, 83.
- PERKIN (H.). Acide anthraflavique, 95.
- PETIT. Conservation de l'acide cyanhydrique, 1.
- PERPELKIN. Assimilation des phosphates, 474.
- PIERRE (Isid.). Solubilité du chlorure d'argent, 45. — Distillation de l'eau et de l'iode butylique, 271.
- PIERRE (Isid.) et Ed. PUCHOT. Distillation simultanée de l'eau et de certains alcools, 163.
- PINNER (A.). Dérivés de l'acétal, 347. — Constitution du chloral crotonique, 411. — *Voy. C. BISCHOFF.*
- POPOFF (A.). Oxydation des acétones, 268. — Oxydation des acétones phénylacétiques, 434, 496.
- POPOFF (A.) et Th. ZINCKE. Oxydation des hydrocarbures aromatiques, 500.
- PRATESI (L.). Acide amidophénylsulfureux, 65.
- PRÉVOST (E. W.). Phénols monochloracétique et amidacétique, 225.
- PREYER (W.). Cristaux du sang, 183.
- PRICE (A. P.) et R. IRVINE. Papier, 381. — *Voy. E. C. NICHOLSON.*
- PRINVAULT. Action du brome sur PCl_3 , 447.
- PRIVOZNICK. Formation des sulfures métalliques, 503.
- PROVOST. *Voy. BLANCHARD.*
- PRUD'HOMME (M.). Solubilité des oxydes dans les alcalis, 253. — *Voy. de LANLANDE.*
- PRUMERS. Chlorure de mercurethyle, 405.
- PUCHOT (Ed.). *Voy. Isid. PIERRE.*
- PUNSONN. Fabrication du coton-poudre, 142.
- PUSCHER (C.). Apprêt brillant, 288.
- RABUTEAU et MASSUL. Propriétés physiologiques des cyanates, 373.
- RAD (A. de). Acide allylsulfureux, 316.
- RAKOWSKY (P. de). Naphthalinecarboxylamide, 521.
- RAMMELSBERG (C.). Minéraux tantalifères et niobifères, 34. — Acétates doubles d'urane, 209. — Action de l'eau sur les cristaux des chambres de plomb, 502.
- RAMSAY (W.) et R. FITTIG. Formation de l'acide orthotoluïque, 369.

RASENACK. Azobenzide, 562. — Azophénylène, 563.
 RATHKE (B.). Action de SO^2K^2 sur les composés renfermant CCl^3 , 310.
 REBOUL (E.). Isomères du bromure de propylène, 350. — Bromhydrates et chlorhydrates d'allylène, 351. — Identité des bromhydrate et iodhydrate de propylène bromé avec le dibromhydrate et l'iodobromhydrate d'allylène, 352.
 REICHARD (E.). Sang dans la leucémie, 181.
 REINSCH (H.). Acide benzoïque dans les eaux du gaz, 477.
 RENARD (A.). Huile d'arachide dans l'huile d'olive, 137.
 RENAULT (B.). Propriétés réductrices de l'hydrogène et des vapeurs de phosphore, 525.
 REVERDIN (Ferd.). Alizarine artificielle, 95.
 RHEINECK (H.). Séparation du fer et de l'urane; dosage de l'acide phosphorique, 37. — Dosage du fer et de l'acide ferrocyanhydrique, 137.
 RIBAN. Condensation des aldéhydes, 530.
 RITTER (Ch.). Bile incolore, 374.
 RIVOT (L. E.). Traitement des minerais d'or et d'argent, 185.
 ROBINSON. Voy. HARGREAVES.
 ROSCOE (E.). Orthovanadates, 42. — Dosage de l'acide vanadique, 43. — Recherches sur le tungstène, 209.
 ROSE (G.). Diamant de l'Oural, 29.
 ROSR (H.). Acide amidophénylsulfureux, 274.
 ROSENTHAL. Séparation des deux toluidines isomériques, 4.
 ROSSUM (A. J. van). Liquide des larves de Cimbex, 82.
 ROTHER (P.). Acénaphthalide et dérivés, 79.
 ROWAN (T.). Résidu de la fabrication des alcalis, 431.
 RUMINE (P.). Vieillessement des vins, 189.

SACC. Huiles siccatives, 89.
 SACCHSE (R.). Combin. azotées de la lactose, 168.
 SADTLER (S. P.). Combin. du chlorure d'iridium avec l'éthylène, 54.
 SAINT-PIERRE (C.). Décomposition de certains bisulfites, 256.
 SAINT-PIERRE (C.). Voy. A. ESTOR.
 SALET (G.). Incandescence de la vapeur d'iode, 435.
 SALKOWSKI (H.). Acide chrysanisique et son isomère *méla*-, 75. — Formation des dérivés amidés aromatiques, 76. —

Combin. argentique de l'hypoxanthine, 160. — Analyse de l'urine, 176. — Élimination des sels alcalins par l'urine, 180. — Triamidobenzine, 226.
 SALOMON (F.). Recherche de la narcéine et de la curarine par le phénol, 48.
 SARTON. Fabrication de la térébenthine, 384.
 SCHAEFFER. Chondrine dans les enveloppes des tuniciers, 371. — Cellulose animale, 371.
 SCHREUR-KESTNER (A.) et C. MEUNIER. Chaleur de combustion des lignites, 18.
 SCHIEL (L.). Voy. A. GRUTHER.
 SCHIFF (H.). Action de l'aniline sur les hydrates de carbone, 173. — Conicine artificielle, 269.
 SCHIFFERDECKER (P.). Voy. W. LOSSEN.
 SCHINNERER (L.) et T. MORAWSKI. Action de la potasse sur le lignite, 462.
 SCHLAGDENHAUFFEN. Pyruvine, 241, 301.
 SCHLOSING (Th.). Séparation des alcalis, 38.
 SCHLUMBERGER (E.). Épaississant pouvant remplacer l'albumine, 565.
 SCHMIDT (E.). Action de COCl^2 liquide sur quelques amides, 398.
 SCHMIDT (G.). Recherche de la santanine dans l'urine, 179.
 SCHNEIDER (F. C.). Combin. explosible d'iode, 450.
 SCHNEIDER (Wern.). Voy. H. HUBNER.
 SCHNITZER (Guido). Emploi du silicate de soude dans la fabrication du savon, 329.
 SCHENN. Passivité du cadmium, 118.
 SCHORLEMMER (C.). Voy. R. S. DALE.
 SCHOTT (Fréd.). Ciment de Portland, 87.
 SCHUKOFFSKY (A.). Analyse du lait de femme, 375.
 SCHUTZENBERGER (P.). Anthraquinone isomérique, 2.
 SCHUTZENBERGER (P.) et FONTAINE. Dérivés platiniques du trichlorure de phosphore, 386, 483, 529.
 SCHWANERT (H.). Dosage de l'acide urique, 507. — Voy. LIMPRICHT.
 SCOTT (And.). Action de l'acide nitrique sur le charbon, 553.
 SCOTT (R.). Traitement des huiles minérales, 379.
 SEGEN. Recherche du sucre dans l'urine, 507.
 SELL (Eug.) et R. BIEDERMANN. Acide fulminique, 306.
 SELLES (Coleman). Coton minéral, 477.
 SESTINI (Fausto). Faits relatifs au sulfure de carbone, 253.
 SILVA (R. D.). Dérivés isopropyliques, 97. — Voy. C. FRIEDEL.
 SIMONET. Grillage des blendes argentifères, 279.

SMART (J. A.). Extraction des graisses, 380.
 SMITH (T. J.). Production d'ammonique, 381. — Chlore et hypochlorites, 381.
 SMITH et GRANVILLE. Pulpe à papier, 141.
 SOROKIN (W.). Structure du chloro-iodure de propylène, 119.
 STAEDL (W.). Produits de substitution du chlorure d'éthyle, 317. — Acides sulfoconjugués de la benzophénone, 327.
 STAS. Précipitation des sels d'argent par les hydracides et leurs sels, 43.
 STEIN (W.). Recherche des alcalis libres dans le savon, 429.
 STENHOUSE (J.). Fucusol, 61.
 STRAKOSCH (J.). Faits relatifs à la benzidine, 518.
 STREIFF. Préparation de l'acide azoteux, 552.
 STUEBER (O.). Tribromaniline, 174.
 STUEBER (O.). *Voy.* V. MEYER.
 SUSSENGUTH (H.). *Voy.* P. JANNASCH.

T

TAMM (H.). Analyse du fer chromé, 37. — Dosage de l'antimoine, 38.
 TANNER (B.). Superphosphates, 192, 334. — Acide phosphorique et phosphore, 378.
 TAPPEINER (H.). Action du permanganate de potasse sur l'albumine, 80.
 TERREIL. Action de l'acide sulfurique sur la cellulose, 3.
 TESSIÉ DU MOTAY. Potasses, soutes, etc., 143. — Caustification des sulfates alcalins, 334. — Fabrication du chlore et des hypochlorites, 335. — Transform. des sulfures alcalins et de baryum en alcalis et baryte, 335. — Fabrication continue d'ammoniaque, 335.
 THIERCELIN. Borates de chaux du Pérou, 387.
 THIRIAULT. *Voy.* GUICHARD.
 THOMSEN (J.). Affinité de l'hydrogène pour le chlore, etc., 202. — Phénomènes de l'affinité d'après des constantes thermochimiques, 341.
 THOMSON (T.). Traitement de la fonte, etc., 377.
 THORPE. Solubilité de AgCl dans l'acide nitrique, 553.
 THUMB (C.). *Voy.* H. EISFELDT.
 TILDEN (A.). Substance cristallisée de l'aloès des Barbades, 422.
 TISCHBORN (R. C.). Dissociation des corps dissous, 24.
 TISSANDIER (G.). Protoxyde de fer, 260.
 TOLLENS (B.). Acide parabanique, 314. —

Monoallyline et éther glycérique, 314. — *Voy.* G. MUENDER.
 TOMMASI. Action de l'iodure de plomb sur les acétates, 337. — Dichromate kalichromique, 396.
 TORRANCE (J. T.). Blanchiment des fibres, 192.
 TOWNSEND (J.). Phosphates, 382.
 TRIBE. *Voy.* GLADSTONE.
 TROOST (L.) et P. HAUTEFEUILLE. Action de la chaleur sur les oxychlorures de silicium, 256.

W — V

UNWIN (J.). Nickelisation, 190.
 VALENTIN (W. G.). Régénération du manganèse, 192.
 VAUGHAN (E. P. H.). Stannates alcalins, 382.
 VOGEL (H.). Image photographique invivable, 423.
 VOGT (G.) et A. HENNINGER. Synthèse de l'orcine, etc., 289, 541. — *Voy.* WURTZ.
 VOHL (Herm.). Combin. de l'aniline et de la toluidine avec les iodures, 227. — Guano de Mejillones, 568. — Falsification des savons de potasse, 570.
 VAILL (de). Séparation de la quinidine et de la quinoïdine, 423.

W

WAAGE (G.). Emploi du brome dans l'analyse, 40.
 WALKER. Appareil pour l'épuration du gaz, 383.
 WALKER et ZINCKE. Troisième aniline nitrée, 355.
 WALLACH (O.). Dérivés amidés du chloral, 405.
 WALZ (J.). Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur l'hydrate de chloral, 407.
 WANKLYN (J. A.). Conservation du lait, 192.
 WATT (Al.). Dichlorhydrine, 413.
 WEBER (H. F.). Chaleur spécifique du carbone, 445.
 WEIGELIN (Ferd.). Alcalis de la graine de céva tille, 470.
 WEITH (W.). *Voy.* V. MERZ.
 WELDON (Walter). Soufre des résidus alcalins, 380. — Fabrication du chlore, 380.
 WENZELL. Réaction de la strychnine, 48.
 WESELSKY. Nouvel acide dérivé de l'aloès, 421.
 WHITE. *Voy.* LARKIN.

WICHELHAUS. Oxydation du phénol, 455.
 WIEDEMANN. Préparation du chlorate de baryte, 207.
 WILLIAMS (Carleton). Oxychlorures d'antimoine, 34.
 WILSON (J.). Fabrication du sucre, 189.
 WOLKOW (Anna). Action du chlorure β -crésylsulfureux sur les amides, 126.
 — Nouvelles amides acides, 127. — Action de PCl_5 sur les acides amidés, 363.
 WOOD (G. E.). Peinture pour la carène des vaisseaux, 432.
 WREDEN (F.). Acide amidocamphorique, 129. — Acide mésocamphorique, 129.
 WRIGHT (A.). Action de H sur la codéine, 130.
 WROBLEWSKI. Dérivés de l'orthotoluidine, 124.
 WURTZ (Ad.). Aldol, produit de condensation de l'aldéhyde, 289, 436. — Anhydride de l'aldol, 434.
 WURTZ (Ad.) et G. VOGT. Sur la formation du chloral, 402.

Y — Z

YOUNG (J.). Fabrication de la soude, 379. — Traitement des huiles hydrocarbonées, 379. — Production d'acide car-

bonique, 480. — Carbonate de soude, 480.

ZAENGERLE (Max.). Régularités des poids atomiques, 26.
 ZENGER (K. W.). Production du gaz et du graphite de la houille, 382.
 ZETINOW (E.). Chromate de baryum, 208. — Acide phosphorique cristallisé, 556.
 ZINCKE (Th.). Dérivés de la benzoline, 70. — Voy. FRANCHIMONT, POPOFF, WALKER.
 ZININ (N.). Lépidène, 78.
 ZOTTA (V. de). Voy. LINNEMANN.

Articles sans noms d'auteurs.

Formation des composés organiques qui dérivent de l'acide azotique, 158. — Désinfection des eaux d'égouts, 234. — Jaune de chrome sur toiles et cotons, 238. — Bleu pour toiles et cotons, 239. — Imitation du poli sur les ouvrages en bois, 240. — Apprêt pour laines, 240. — Emploi des couleurs d'aniline dans la chapellerie, 288. — Lavage de la laine au silicate de soude, 330. — Teinture sur soies, etc., en nuances diverses, 331. — Blanchissage, 331. — Moyen de distinguer le cidre du vin, 429. — Recherche du ligneux dans le papier, 430. — Dosage du fer dans les scories, 474.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

(TOME DIX-SEPTIÈME, NOUV. SÉRIE, 1^{re} SEMESTRE, 1872.)

ACÉNAPHTALIDE et dérivés, 79.
 ACÉNAPHTÈNE. Densité de vapeur, 231.
 ACÉTAL. Dérivés, 347. — Monobromacétal, glycolacétal, 348. — Ethylglycolacétal, 348. — Acétal de glyoxal, 349.
 ACÉTAMIDE. Action de COCl^2 , 401; — du chloral, 406.
 ACÉTATES. Leur solubilité, 523.
 ACÉTATE DE BUTYLE, 319.
 — DE CUIVRE. Combin. avec PbI^2 , 339.
 — DE DULCITE, 194.
 — D'HEXYLE, 56.
 — DE MERCURE. Combin. avec PbI^2 , 339.
 — DE POTASSIUM, idem, 337.
 — DE PROPYLE, 216.
 — DE SODIUM. Combin. avec PbI^2 , 340.
 — DE TRIÉTHYLSILICOL, 511.
 — D'URANE doubles, 209.
 — DE ZINC. Combin. avec AzH^3 , 161.
 ACÉTOBENZIDINE, 519.
 ACÉTONE. Transform. en hydruure d'hexyle, 197. — Acétone dérivée du chlorure de propylène, 219. — Oxydation des acétones, 268, 434, 496.
 ACÉTYLÈNE. Constitution, 121. — Préparation, 145.
 ACIAMIDES, 363.
 ACIDES. Nouv. acides amidés, 127. — Acides sulfoconjugués dérivés du mercaptan perchloro-méthyllique, 307. — Acides obtenus par l'action de SO^3K^2 sur les composés renfermant CCl^3 , 307. — Acides sulfoconjugués de la benzophénone, 327; — de la diphenylamine, 564.
 ACIDE ABIÉTIQUE, 278.
 — ALIZARINO-SULFUREUX. Action de KHO , 93.
 — ALLYLSULFUREUX, 316.
 — ALORCINIQUE, 421.
 — AMIDOBENZOLIQUE (tri-). Formation; transf. en triamidobenzine, 226. — Action de Az^3O^3 sur les acides diamidobenzoliques; action de la chaleur, 419.
 — AMIDOCAMPHORIQUE, 128.
 — AMIDOCARBOXAMIDONITROPHÉNIQUE, 367.
 — AMIDOPHÉNYLSULFUREUX, 274.
 — AMIDO-URAMIDOBENZOLIQUE, 367.

— ANTIMONIQUE. Composition, 207.
 — ANTHRAFLAVIQUE, 95.
 — ANTHRAQUINONE-SULFUREUX, 90.
 — AZOTEUX. Modific. au contact du sol, 471. — Préparation, 552.
 — BENZHYDROXAMIQUE, 360. — Dibenzhydroxamique, 361.
 — BENZOÏQUE. Transform. dans l'organisme, 180. — Présence dans les eaux du gaz, 477.
 — BENZOPHÉNONE-DISULFUREUX, 327.
 — BENZOYLE-NAPHTYLE-SULFUREUX, 128.
 — BENZOYLE-NITROCRÉSYLE-SULFUREUX, 127.
 — BENZYLE-SULFUREUX, 461. — Acide chloré, 548.
 — DE LA BILE. Combin. avec les alcaloïdes, 462.
 — BROMOBENZOÏQUE (ortho-). Action de KHO , 368.
 — BROMOPHÉNYLSULFUREUX, 224.
 — BROMOPROPIONIQUE (bi-) et dérivés, 315.
 — BROMOTOLUIQUE et BROMONITROTOLUIQUE dérivés du cymène, 520.
 — BUTYRIQUE normal. Synthèse, 317. — Réduction, 319.
 — CAMPHIQUE, 390, 420.
 — CAMPHOLIQUE, 419.
 — CAMPHORIQUE. Modification, 129.
 — CARBALLYLIQUE (tri-), 560.
 — CARBONIQUE. Fabrication, 480.
 — CHLORACÉTIQUE (MONO-). Action sur la méthylguanidine, etc., 52; — sur la morphine, 53.
 — — (TRI-). Action de SO^3K^2 , 313. — Préparation par le chloral, 406.
 — CHLORANGÉLIQUE (TRI-), 414.
 — CHLOREUX. Spectre d'absorption, 258.
 — CHLORHYDRIQUE. Rech. toxicologiques, 46. — Densité de ses solutions, 280.
 — CHLOROBENZYLSULFUREUX et dérivés, 548.
 — CHLOROCITRAMALIQUE (MONO-). Formation et propriétés, 57. — Constitution, 59.
 — CHLOROCRÉSylSULFUREUX. Sels, 542. — Action de KHO : Orcine, 544.
 — CHLOROLACTIQUE (TRI-). Synthèse par chloral, 314, 413.
 — CHLOROPHÉNOLSULFUREUX (DI-). Pré-

paration. Action de l'acide azotique, 66.

- CHROMIQUE. Gravure sur métaux, 88.
- Action sur divers gaz, 510.
- CHRYSALYTIQUE, 76.
- CHRYSANISIQUE, et son isomère MÉTA, 75.
- CINNAMIQUE. Purification, 375. — Dérivés nitrés, 326.
- CITRAMALIQUE CHLORÉ, 57, 59.
- CRÉSTYLSULFUREUX CHLORÉ. *Voy.* CHLORO-CRÉSTYLSULFUREUX.
- CRYPTOPHANIQUE, 81.
- CYANHYDRIQUE. Conservation, 1. — Action du chlore et du brome, 305.
- CYANIQUE. Action sur le chloral, 267.
- DEXTRONIQUE, 415.
- DULCICHLOHYDRIQUE, 391.
- ÉTHYL- et DIÉTHYLPHOSPHINIQUE, 266.
- FERROCYANHYDRIQUE. Dosage, 137.
- FORMIQUE. Réduction, 160.
- FORMOBENZOLIQUE. Synthèse, 74.
- FULMINIQUE. Dérivés, 306.
- FUMARIQUE OU PHÉNACONIQUE, 59.
- GLYCEMIQUE. Préparation, 242.
- GLYCOCHOLIQUE. Combin. avec alcaloïdes, 463.
- HYPOAZOTIQUE. *Voy.* OXYDE (PER-) D'AZOTE.
- HYPOCHLOREUX et HYPOCHLORIQUE. Spectre, 257, 260.
- ITACONIQUE. Electrolyse, 221.
- LOBARIQUE, 420.
- MÉSACAMPHORIQUE, 129.
- MÉTHYL- et DIMÉTHYLPHOSPHINIQUE, 264, 265.
- MOLYBDIQUÉ. Emploi comme matière colorante, 236.
- MYCOMÉLIQUE. Synthèse, 50.
- NITRAMIDOBENZOLIQUE, 418.
- NITRAMIDOSALYLIQUE (DI-), 76.
- NITREUX. *Voy.* AZOTEUX.
- NITROBIOGÉNAMIQUES ISOMÉRIQUES, 326.
- NITROPHÉNYLCHLOROLACTIQUE β, 327.
- NITRURAMIDOBENZOLIQUE, 416.
- NONYLIQUE, 221.
- ORTHO-. *Voy.* le nom de l'acide.
- OXALIQUE. Solubilité, 523.
- OXYBENZOLIQUE (DI-), 276; leur transformation dans l'économie, 362.
- OXYMÉTHYLTRISULFONIQUE, 309.
- PARABANIQUE. Synthèse, 314.
- PHÉNACONIQUE; identité avec l'acide fumarique, 59.
- PHÉNOLSULFUREUX. Rech. d'Em. Kopp, 65. — Acide chloré, 66; dérivés nitrés, 460.
- PHÉNYLACÉTIQUE. Ses acétones, 496.
- PHÉNYLDISULFUREUX, 69.
- PHÉNYLSULFUREUX. Dérivés amidés, 65.
- PHOSPHOPLATINEUX, 493.
- PHOSPHORIQUE. Dosage, 36. — Idem,

par le seld d'urane, 37. — Influence des sels ammoniacaux sur sa précipitation par le molybdate d'ammoniaque, 208.

- Préparation, 378. — Acide pyrophosphorique cristallisé, 556.
- PHTALIQUE dans l'organisme, 180.
- PROPIONIQUE. Réduction, 161. — Synthèse, 165.
- PYROGALLIQUE. Combin. avec les aldéhydes, 276, 457.
- ROSOLIQUE. Dérivé de la rosalinine, 332. — Formation et nature (*Fresenius*), 426 (*Ch. Girard*), 574.
- SÉLENHYDRIQUE. Dissociation, 554.
- SÉLÉNIEUX. Spectre, 260.
- SULFAMIDOBENZOLIQUE, 516.
- SULFANILIQUE. Formation, 66.
- SULFOCONJUGUÉS. *Voy.* ACIDES.
- SULFOMÉTHYLDI- et TRISULFONIQUE, 307.
- SULFOPSEUDO-URIQUE, 159.
- SULFOTÉBÉPHTALIQUE, 275.
- SULFUREUX. Usage, 334.
- SULFURIQUE. Fabrication, 191.
- TOLUIQUE (ORTHO-). Formation, 369.
- Dérivés bromé et bromonitré, 520.
- URAMIDOBENZOLIQUE et dérivés, 416.
- URAMIDODINITROPHÉNIQUE et dérivés, 365.
- URIQUE. Dosage, 176, 507.
- UROSULFIQUE, 169.
- VALÉRIANIQUES ISOMÉRIQUES, 169.
- VANADIQUE. Dosage, 43.
- VANILLIQUE et SELS, 2, 12. — Action de la potasse, 16; — de l'H, 17.

ACIER. Gravure, 88. — Fabrication, 189, 432.

ACRIDINE. Densité de vapeur, 231.

AIR. Quantité d'ozone dans l'air de la campagne, 444.

ALBUMINE. Action du permanganate, 80.

- Rech. dans l'urine, 178. — Son remplacement comme épaississant, 565.

ALCALIS. Séparation du sodium et du potassium, 38. — Répartition dans les végétaux, 83. — Régénération, 143.

- Fabrication, 333, 379, 480. — Cautéfaction des sulfates, 334. — Transform. des sulfures, 335. — Alcalis libres dans le savon, 429. — Résidus de leur fabrication, 431.

ALCALOÏDES. Combin. avec les acides de la bile, 462. — Rech. de M. *Hesse* sur les bases de l'opium, 463. — Bases de la cévadille, 470.

ALCOOLS. Leur distillation avec l'eau, 163.

ALCOOL. Préparation de l'alcool absolu, 55.

- ALLYLIQUE. Constitution, 55.
- BUTYLIQUE. Synthèse de l'alcool normal, 318, 508. — Sa transform. en alcool isobutylique, 508; — en hydrate de butylène, 512; — Transform. de

l'alcool iso-en triméthylcarbinol, 513; — transform. inverse, 515.

— **HEPTYLIQUE** (PSEUDO-), 122. — Alcool dérivé de la butyryone, 321.

— **HEXYLIQUE** de l'essence d'heracleum et dérivés, 56.

— **ISOBUTYLIQUE**, etc. Voy. **BUTYLIQUE**, etc.

— **OCTYLIQUE**. Transform. en acide nonylique, 221.

— **PROPYLIQUE**. Synthèse de l'alcool normal, 160, 218. — Propriétés, etc., 216. — Transform. en alcool iso-, 217; — transform. inverse, 220. — Alcool iso-, 218. — Éthers normaux, 216; — Éthers iso-, 218.

— **TERTIAIRES**. Oxydation, 215.

— **TOLYLÉNIQUE**, **ISOTOLYLÉNIQUE** et **STILBÉNIQUE**, 71, 73.

ALCOOLATE DE CHLORAL. Voy. **CHLORAL**.

ALDÉHYDES. Combin. avec les phénols, 276, 457. — Produits de condensation, 270, 289, 434, 530.

— **ACÉTIQUE**. Transform. en butylglycol (*Kekulé*), 270. — Combin. avec l'acide pyrogallique, 276; — avec le phénol, 277. — Produits de condensation (*Wurtz*). 289, 434, 436 (*Riban*), 530. — Transform. en chloral (*Wurtz* et *Vogt*), 402.

— **BENZOÏQUE**. Combin. avec l'acide pyrogallique, 277, 457; — avec la résorcine, 277; — avec le naphтол, 458.

— **FORMIQUE** par acide formique, 160.

— **PROPYLIQUE** par réduction de l'acide, 161.

— **VALÉRIQUE**. Produits de condensation, 530.

ALDÉHYDE-ALCOOL. Voy. **ALDOL**.

ALDÉHYDE-ÉTHÉR, 434.

ALDOL, 289, 434. — Préparation; propriétés, 436. — Dédoublément, 437. — Éther correspondant, 435. — Acétate, 438. — Réactions, 439. — Constitution, 440.

ALIZARINE artificielle (*Reverdin*), 95. — Purification, 96. — Emploi pour rouge turc, 238.

ALLYLÈNE. Constitution, 121. — Bromhydrates et iodhydrates, 351.

ALLYLINE (MONO-), 314.

ALLYLIQUES (Combin.). Dérivés du glycide, 409.

ALOES du Natal, 328. — Nouvel acide, 421. — Substance cristallisée de l'aloès des Barbades, 422.

ALUN. Fabrication, 189, 190. — Solubilité de quelques aluns, 523.

AMIDES. Formation des amides aromatiques, 76. — Nouvelles amides acides, 127. — Substitution des amides aromatiques, 175. — Constitution des

amides et des imides, 222. — Action du chlorure de benzoyle sur quelques amides, 364.

AMIDOBENZINE (TRI-), 226.

AMIDON. Action de l'iode et du tannin, 60. — Iodure d'amidon, 272.

AMMONIAQUE. Combin. avec quelques sels organiques, 161. — Extraction, 335, 480. — Fabrication continue, 336, 381. — Dosage dans les eaux, 505.

ANYLBENZINE. Oxydation, 433, 500.

ANYLDRIDE AMIDOCAMPHORIQUE, 129.

— **ANTIMONIEUX** et **ANTIMONIQUE**. Action de PCl_3 , 205.

— **BORIQUE**. Action de $POCl_3$, etc., 27.

— **BUTYRIQUE**. Réduction en alcool butylique, 318.

— **PHOSPHORIQUE**. Action de CCl_4 , 213.

— **PHTALIQUE**. Densité de vapeur, 231.

— **PROPIONIQUE**. Réduction, 160.

— **SULFUREUX**. Action de PCl_3 , 205.

ANILINE. Méthylation du groupe phényle, 123. — Action sur les hydrates de charbon, 173. — Tribromaniline, 174. — Combin. avec les iodures, 227. — Bibromaniline, 273. — Trinitraniline, 355. — Solidification de l'aniline, 364. — Action sur le chloral, 405. — Produits de décomposition par la chaleur, 456. Voy. **COLORANTES** (MATIÈRES).

ANTHRACÈNE Dérivés (*Graebe* et *Liebermann*), 89.

ANTHRAQUINONE. Isomère, 2. — Réactions, 2, 89. — Acides sulfoconjugués, 90. — Oxyanthraquinone, 93. — Densité de vapeur, 231.

ANTIMOINE. Dosage, 38.

APPRÊT pour laines et laines-coton, 240. — Apprêt brillant, 288.

ARGENT. Précipitation des sels d'argent par les hydracides et leurs sels, 43. — Solubilité de $AgCl$, 43, 45; — dans l'acide nitrique, 553. — Préparation, 184. — Traitement des minerais, 185; — des blandes argentifères, 279. — Séparation métallurgique du plomb, 432.

ASPHALTE. Fabrication, 480.

ASSAINISSEMENT des ateliers de chiffons, 140; — des eaux d'égouts, 234.

AURINE (*Dale* et *Schorlemmer*), 94.

AZOBIENZIDE. Formation, 64. — Préparation, 562.

AZOPHÉNYLÈNE, 563.

AZOTATES MÉTALLIQUES divers. Solubilité, 524.

— D'OR. Stabilité, 504.

— DE SODIUM. Cristallisation, 482.

AZOTÉES (Subst.). Traitement, 378.

AZOTITE D'AMYLE. Isomère, 354.

— DE PROPYLAMINE. Transform. en alcool isopropylique, 218.

AZOXULMOXINE, 51.

BARYTE. Fabrication par le sulfure, 336.
BASES ÉTHYLÉNIQUES, 452.
BASES VÉGÉTALES. Voy. **ALCALOÏDES.**
BENZAMIDE. Action du chlorure crésyl-sulfureux, 126. — Action de l'éther nitreux, 174; — de COCl_2 , 401.
BENZHYDROXYLAMINE (TRI-), 362.
BENZIDINE. Dérivés (*Strakosch*), 519.
BENZINE BIBROMÉE (*Meyer et Stuber*), 175, 273. — Dérivés trisubstitués (*Ascher*), 275.
BENZOATE DE BUTYLE, 319.
 — D'ÉTHYL. Action de l'éthylate de sodium, 214.
 — DE PROPYLE, 216; — D'ISOPROPYLE, 218.
BENZOÏNE. Rech. de M. *Zincke*, 70.
BENZOPHÉNONE. Dérivés sulfoconjugués, 327.
BENZOSULFIDE, 550; — chlorée, 550.
BENZYLPHOSPHÈNE (mono- et bi-), 262.
BENZYLURÉE (mono- et di-), 324. — Phénylbenzylurée, 325.
BIÈRE. Fabrication, 144, 378, 384. — Conservation, 478.
BILE incolore, 374. — Combin. des acides de la bile avec les alcaloïdes, 462.
BILIRUBINE. Transform. dans la mat. colorante du sang, 372.
BISMUTH. Essai, 567.
BITUMES. Mat. colorante noire, 156.
BIURET. Action de COCl_2 , 399.
BLANC DE PERLE, 381.
BLANCHIMENT, 331.
BLENDES. Grillage, 279.
BL-U. Voy. **COLORANTES (Mat.).**
BOIS. Préservation du bois des navires, 189. — Imitation du poli, 240.
BOIS DE TEINTURE. Emploi des savonules sodiques contenus dans les bois, 383.
BORATES DE CHAUX DU Pérou, 388, 434.
BOUGIES STÉARIQUES. Rech. de la paraffine, 567.
BRIQUES RÉFRACTAIRES, 142.
BROMANILINE (tri-), 174; — (bi-), 273.
BROME. Solidification, 28. — Emploi dans l'analyse, 40.
BROMHYDRATE DE PROPYLENE BROMÉ. Identité avec le dibromhydrate d'allylène, 352.
BROMURE DE BUTYLE NORMAL, 320. — Isobutylique, 514.
 — D'ÉTHYLÈNE. Action de l'eau, 119.
 — DE PROPYLE BROMÉ, 217.
 — DE PROPYLÈNE. Transform. en acéone, etc., 219. — Isomères, 350.
 — DE TUNGSTÈNE, 212.
BUTYLAMINE. Transform. en alcool butylique, 508.
BUTYLGLYCOL dérivé de l'aldéhyde, 270.

BUTYLIQUES (Combin.) NORMALES, 318, 319. — Combinaisons isobutyliques, 514. — Voy. **ALCOOL BUTYLIQUE.**
BUTYLPHÉNYLACÉTONE. Oxydation, 268.
BUTYRATE DE BUTYLE, 320.
 — DE PROPYLE, 216.
BUTYRON. Dérivés, 320.
BUTTROPINACONE, 321.

C

CADMIUM. Passivité, 118.
CALCIUM. Spectre, 28.
CANCER. Traitement, 375.
CAOUTCHOUC. Durcissement, 479.
CAPROATE D'HEXYLE, 57.
CARAMEL. Action de l'aniline, 173.
CARBAZOL, 229. — Carbazoline, 230.
CARBONATE DE SODIUM. Voy. **ALCALIS.**
CARBONE. Chaleur spécifique, 445.
CARBONYLDIURÉE, 398. — Carbonyldiburet, 400.
CARBOXAMIDOBENZOATE D'ÉTHYLE, 126.
CASÉINE. Emploi comme épaississant, 565.
CELLULOSE. Action de l'acide sulfurique, 3.
 — ANIMALE, 371.
CÉSIUM. Extraction et séparation du rubidium, 551.
CÉVADILLE. Ses alcaloïdes, 470.
CHALEUR de combustion des lignites, 18.
CHALEUR SPÉCIFIQUE des liquides, 98; — du carbone, 445.
CHARBON. Action de l'acide nitrique, 553.
 Voy. **NOIR ANIMAL.**
CHIFFONS. Nettoyage, 140.
CHLORACÉTONE (di-), 120, 558.
CHLORAL. Action du chlorure d'acétyle sur l'alcoolate de chloral; — de l'anhydride acétique sur le chloral, 164.
 — Hydrate de chloral diacétylique, 165.
 — Action de PCl_3Br_3 , 213. — Action de l'acide cyanique (*Bischoff*), 267. — Cyanhydrate et transform. en acide trichlorolactique, 314, 413. — Action de SO_2K_2 , 311. — Dérivés (*Hagemann*), 349. — Formation du chloral (*Wurts et Vogt*), 402. — Action de l'aniline, 405; — de la toluidine, 406; — du sulfure ammonique sur l'hydrate, 407. — Transform. en acide trichloracétique, 406. — Action de CyK , 407. — Hydrate du commerce, 478.
CHLORALACÉTANILIDE, 406.
CHLORALBENZAMIDE, 406.
CHLORAL CROTONIQUE. Constitution, 411. — Cyanhydrate, 414. — Transform. en acide trichlorangélique, 414. — Form. par l'aldol, 437.
CHLORATE DE BARYUM. Préparation, 207.
 — DE POTASSIUM. Préparation, 276.

- CHLORE.** Fabrication, 191. — Régénération de MnO_2 , 192. — Spectre d'absorption, 258. — Fabrication continue, 290, 335, 380, 381, 386, 431.
- CHLORHYDRATES D'HYDROXYLAMINE**, 32.
- **SULFURIQUE.** Action de PCl_3 , 265.
- CHLORHYDRINE (di-).** Oxydation, 120. — Préparation, etc., 413, 557. — Action de l'acide chromique, 557. — Action de l'ammoniaque, 558.
- (tri-). Formation par le chlorure de propylène, 98. — Isomères, 386.
- CHLORHYDRINIMIDE**, 559.
- CHLOROBROMURE DE CARBONE**, 213.
- **DE PHOSPHORE**, 116. — Action sur le chloral, 213. — Combin. avec le brome, 447.
- **DE PROPYLENE**, 533.
- CHLOROFORME.** Action du chlore d'iode, 537; — du brome, 538.
- CHLOROGLYCIDE (di-).** Réactions, 559. — Cyanochloroglycide, 560.
- CHLOROIODURE D'ÉTHYLENE.** Action de l'argent, 242.
- **DE PROPYLENE**, 119, 535.
- CHLOROPHÉNOL (penta-)**, 63.
- CHLOROPICRINE.** Action de SO_2K^2 , 311.
- CHLORURE D'ALUMINIUM.** Dissociation, 26.
- **D'ARGENT.** Voy. ARGENT.
- **DE BENZOYLE.** Action de l'hydroxylamine, 358. — Action sur les amides, 363.
- **DE BUTYLE NORMAL**, 320. — Isobutylique, 514.
- **DE CARBONE (tétra-).** Action de P_2O_5 , 213.
- **DE COBALT.** Densité des solutions, 522.
- **β -CRÉSYLSULFUREUX.** Action sur les amides, 126.
- **DE CUIVRE.** Densité de ses solutions, 522.
- **D'ÉTHYLE.** Dérivés substitués, 317.
- **FERRIQUE.** Dissociation, 24. — Densité de ses solutions, 522.
- **D'IODE.** Spectre, 259. — Action sur le chlorure de propylène, 98, 193; — sur le chloroforme, 537.
- **D'IRIDIUM.** Combin. avec C^2H_4 , 54. —
- **DE MANGANÈSE.** Décomposition, 448.
- **DE NAPHTALINE (tétra-).** Action de l'eau, 386.
- **DE NICKEL.** Densité de ses solutions, 522. — Chlorure ammoniacal, 555.
- **PHOSPHOPLATINEUX**, 487.
- **PHOSPHOPLATINIQUE**, 491.
- **DE PHOSPHORE (tri-).** Action sur le mercaptan, 115. — Action de l'eau, 116. — Action sur SO_2 , SO_2HCl , etc., 206. — Dérivés platiniques, 386, 482, 529. — Action du brome, 447.
- **DE PLATINE CRISTALLISÉ**, 504.
- **DE PROPYLE**, 217.
- **DE PROPYLENE.** Action du chlorure d'iode; transformation en trichlorhydrine, 98. — Transform. en acétone, etc., 219. — Préparation, 532, 536.
- **SILICOHEPTYLIQUE**, 53.
- **DE SODIUM.** Sursaturation, 201. — Industrie saunière du Portugal, 527.
- **DE SULFOCARBONYLE.** Action de SO_2K^2 , 307.
- **TRICHOFORMÈNE-SULFUREUX.** Action de SO_2K^2 , 310.
- **DE TUNGSTÈNE.** Hexachlorure, 210; — tétrachlorure, 211; — di- et oxychlorure, 211.
- CHONDRIINE** dans les enveloppes des tuniciers, 371.
- CHROMATE ACIDE DE POTASSIUM.** Action de PCl_3 , 205. — Combin. avec CrO_2 , 396.
- **DE BARYUM.** Préparation, 208.
- CHROME.** Dosage, 37.
- CIDRE.** Réaction, 429.
- CIMENT de Portland**, 87.
- CINNAMIDE.** Action du chlorure crésylsulfureux, 127.
- COCHENILLE.** Essai, 567.
- CODAMINE**, 465.
- CODEINE.** Action de IH , 130.
- COLORANTES (Mat.).** Falsification des couleurs d'aniline, 141. — Emploi de l'acide molybdique, 236. — Bleu, 237. — Jaune de chrome, 238. — Bleu foncé pour toiles et coton, 239. — Vert de Chine, 247. — Couleurs d'aniline à l'iode, 286. — Emploi des couleurs d'aniline dans la chapellerie, 288. — Puce de naphthylamine, 334. — Bleu dérivé du phénol, 430.
- Voy. ALIZARINE, BITUME, COCHENILLE, GARANCE, INDIGO, SANG, TEINTURE.**
- COMBUSTIBLES artificiels**, 430.
- CONDURANGO**, 375.
- CONICINE artificielle**, 269.
- CORALLINE.** Rech. de M. *Fresenius*, 426. — Impression sur laine, 576.
- COTON MINÉRAL**, 477.
- COTON-POUDRE.** Fabrication, 142, 479.
- CREUSSETS.** Fabrication, 190.
- CRISTAL.** Fabrication, 383.
- CRISTAUX des chambres de plomb.** Action de l'eau, 500, 552.
- **DU SANG**, 183.
- CRIPTOPINE et sels**, 466. — Dérivé nitré, 467.
- CUIVRE.** Gravure, 88. — Dépôt sur le fer, 479. — Réactif, 482.
- CUMÈNE BIBROMÉ (pseudo)**, 229.
- CURARINE.** Recherche, 48.
- CYANATES.** Propriétés physiologiques, 373.
- CYANHYDRATE DE CHLORAL**, 314, 349, 413.
- **DE CHLORAL CROTONIQUE**, 414.

CYANOCHLOROGLYCIDE, 560.

CYANOGENE. Pouvoir dissolvant du cyanogène liquide, 49. — Action de AzH^3 , 49.

CYANURES. Réactions des cyanures de cobalt et de nickel, 451.

CYMÈNE. Formation par la terpine, 16; — par l'essence de térébenthine, 321. — Dérivés bromés et d'oxydation, 520.

D

DENSITÉ des solutions salines, 522.

— DES GAZ, 450.

DENSITÉ DE VAPEUR de quelques composés organiques peu volatils, 281.

DEXTRINE. Action de l'iode et du tannin, 61. — Séparation du glycogène, 81.

DIAMANT dans l'Oural, 89.

DICHLORHYDRINE. Voy. CHLORHYDRINE (di-).

DIFFUSIBILITÉ des gaz, 449.

DIGITALINE cristallisée. Action physiologique, 443.

DIPHÉNINE. Préparation et dérivés, 517.

DIPHÉNYLAMINE. Production, 99, 274, 458. — Dérivés sulfoconjugués et autres, 564.

DIPROPYLENE IODÉ, 198.

DISSOCIATION des corps en solution, 24.

DISTILLATION. Distillation fractionnée, 26. 4. — Dist. de l'eau et de certains alcools, 163. — Régularités dans les points d'ébullition, 509.

DULCITAMINE, 433, 539.

DULCITE. Ethers acétiques, 194, 242. — Combin. avec les hydracides, 391, 493. — Dérivé ammoniacal, 433, 539.

DYALYTE, 415.

E

EAU. Son rôle dans l'électrolyse, 244.

— Épuration pour l'alimentation des chaudières, 383. — Dosage de AzH^3 , 505. — Décomp. par le zinc en présence d'un autre métal, 551.

— d'égouts. Désinfection, 234. — Traitement, 380.

ÉBULLITION. Régularités dans les points d'ébullition, 509.

ELECTROLYSE. Dosage des métaux, 41; — de l'acide itaconique, 221. — Rôle de l'eau dans les électrolyses, 244.

ENCRE à copier, 479.

ESSENCES. Rech. de M. Gladstone, 323.

ESSENCE D'AMANDES AMÈRES. Falsification, 243. Voy. ALDÉHYDE BENZOÏQUE. — D'HERACLEUM, 56.

— DE MOUTARDE PHÉNYLIQUE bromée et iodée, 364.

— DE TÉRÉBENTHINE. Transform. en cy-mène, 16, 321.

ÉTAIN (Peinture sur), 526.

ÉTHAL. Dérivé nitré, 163.

ETHER CHLORÉ (*Abejans*), 162.

— GLYCÉRIQUE, 63, 314.

— NITREUX. Isomères, 354.

— SILICOHEPTYLIQUE, 53, 511.

ÉTHYLENE. Combin. avec $IrCl_3$, 54. — Constitution, 119. — Action de l'acide chromique, 510.

ÉTHYLENIQUES (Bases). Sulfo-carbamate d'éthylène-diamine; éthylène sulfo-carbamide. Éthylène-urée, 452. — Sulfo-cyanate, 453. — Éthylène-diamine, action du chloral, 454.

ÉTHYLPHOSPHINE et DIÉTHYLPHOSPHINE. Leur oxydation, 266.

ÉTHYLSILICOL (tri-). Acétate, 511.

EULYTE, 415.

EUXÈNITE. Composition, 35.

EXTRAITS. Préparation, 378.

F

FER. Séparation de l'urane, 37; — du cobalt et du nickel, 41. — Action de l'oxyde de carbone, 134. — Dosage dans les ferrocyanures, 137. — Fabrication, 189, 379, 432, 480. — Fer brûlé et cristallisé, 278. — Traitement de la fonte et des sels de fer, 377. — Conservation des carènes de navires, 381, 432. — Fonte miroitante, 431. — Corrosion du fer, 432. — Raffinage du fer, 432. — Dosage dans les scories, 474.

— CHROME. Analyse, 37.

— MÉTÉORIQUE d'Ovifab, 450.

FERROUSONITE. Composition, 35.

FERMENTATION du sucre de lait, 271.

FERROCYANURE DE POTASSIUM. Analyse, 137.

FLUORURE D'ARGENT. Réaction, 33.

FUCUSOL, 61.

FULMINATE DE MERCURE. Action de l'iode, 306.

FURFUROL. Combin. avec les phénols, 277.

G

GARANÇE. Extraction, 142.

GAZ. Gaz du sang, 374. — Absorption des gaz, 375. — Gaz des hauts fourneaux, 378. — Dissociation des gaz, 449. — Leur diffusion, 449; — densité, 450.

— D'ÉCLAIRAGE. Purification, 376, 383. — Production du gaz de la bouille, 382, 480. — Acide benzoïque dans les eaux de condensation, 477. — Traitement de ces eaux, 480. — Analyse du gaz, 506.

GLYRE DE VANILLE, 2, 12.

GLUCOSE. Dosage, 47, 182. — Action de l'aniline, 173. — Glucose de l'urine, 177.

GLUCOSIDE coloré du *Melampyrum arvense*, 328.

GLYCÉRINE. Dissolution des oxydes de cuivre et de bismuth, 47. — Transform. en phénol, 62. — Éthylglycérine, 63. — Synthèse par le chlorure de propylène, 98. — Dérivés (*L. Henry*), 408. — Combin. sodique, 413.

GLYCIDAMINE, 559.

GLYCID. Ses combin. (*L. Henry*), 408. — Réactions du glycide dichlorhydrique (*Claus et Kæloer*), 559. — Cyanochloroglycide, 560. — Transform. en acide tricarballoyique, 560.

GLYCOCHOLATES D'ALCALOÏDES, 462.

GLYCOGÈNE. Séparation de la dextrine, 81.

GLYCOL. Dérivé nitré, 163.

GLYCOLACÉTAL, 348.

GLYCOLYLE-MÉTHYLGUANIDINE, 52.

GOUDRON DE BOUILLE. Produits bouillants de 161 à 169°, 228. — Emploi des résidus pour le pavage, 377.

GRAISSE. Extract. des déchets de cuir, 380.

GRAPHITE. Préparation, 382.

GRAVURE par acide chromique, 88.

GUANO de Mejillones, 568.

■

HEMATOÏNE, 183.

HEPTYLÈNE et dérivés, 122.

HEXYLIQUES (Combin.), 3, 36, 197.

HUILES. Rech. sur les huiles siccatives, 89. — Rech. et dosage de l'huile d'arachide dans l'huile d'olive, 137. — Réactions des huiles, 139. — Traitement des corps gras, huiles, etc., 191. — Action de la lumière sur l'huile d'olive, 476. — Extract. des huiles par le sulfure de carbone, 476.

— MINÉRALES. Traitement, 378, 379, 381.

HYDRATE DE CHLORAL. Voy. CHLORAL.

HYDRAZULMINE et dérivés, 49.

HYDROBILIRUBINE, 373.

HYDROCARBURES pyrogénés de l'usine de Pechelbronn, 3. — Oxydation des hydrocarbures aromatiques, 500.

HYDROCOTARNINE, 469.

HYDROGÈNE. Action réductrice de l'hydrogène occlus dans le palladium, 30. — Dosage dans l'hydruure de palladium,

117. — Affinité pour le chlore, l'oxygène et l'azote, 202. — Action de l'acide chromique, 510. — Propriétés réductrices, 525.

HYDROXYLAMINE. Chlorhydrates, 32. — Action de l'acide cyanhydrique : isurétine, 345. — Dérivés benzoyliques, 358.

HYDRURE D'HEXYLE par acétone, 197.

— DE MÉTHYLE. Action de l'acide chromique, 510.

— DE PALLADIUM. Propriétés réductrices, 30. — Analyse, 116.

HYPOCHLORITES. Fabrication, 335, 381.

HYPOXANTHINE. Combin. argentique, 160.

■ — J

IMIDES. Constitution, 222.

INDIGO. Relation entre sa richesse et sa densité, 236.

INOSITE dans le jus de raisin, 370.

IODE. Incandescence de sa vapeur, 435. — Combin. explosible, 450.

IODHYDRINE (di-), 558.

IODOFORME. Action du phosphore, 3.

IODURES. Action de l'éther, 504. — Action du chlorure d'iode sur les iodures alcooliques, 537.

— D'ACÉTYLE. Action des métaux, 531.

— D'AMIDON, 272.

— D'ARGENT. Impressionsnabilité, 423.

— DE BUTYLE, 320. — Distillation avec l'eau, 271. — Iodure d'isobutyle et transform. en triméthyl-carbinolamine, 514.

— DE DIPROPYLENE, 199.

— D'HEXYLE, 56.

— DE PLOMB. Combin. avec les acétates, 337.

— DE PROPYLE, 216, et d'ISOPROPYLE, 218.

— DE SILICIUM. Transform. en éther silicique, 290.

— DE TUNGSTÈNE (di-), 212.

IRIDIUM. Voy. CHLORURE.

ISOBUTYLIQUES (Combin.), 514.

ISOCTANATE et ISOCTANURATE DE BENZYLE, 324.

ISOMORPHISME. Nitrate de soude et spath, 482.

ISOPROPYLIQUES (Combin.), 97, 218. — Voy. ALCOOLS.

ISURÉTINE. Isomère de l'urée, 345. — Chlorhydrate, oxalate, 346.

JAUNE de chrome sur toile, 238.

■

KINO. Présence de la pyrocatechine, 78.

KIRSCH. Falsification, 482.

L

LACTATE de zinc. Combin. avec AzH^3 , 162.
LACTOSE. Dérivés azotés, 169.
LAINE. Lavage au silicate, 330. — Teinture des déchets, 382.
LAIT. Conservation, 192. — Analyse du lait de femme, 375.
LAUDANINE et sels, 464.
LAUDANOSINE, 469.
LÉPIDÈNE. Rech. de M. Zinin, 78.
LEVURE. Purification, 376.
LICHENS. Nouvel acide (lobarique), 420.
LIGNEUX. Rech. dans le papier, 430.
LIGNITE. Chaleur de combustion, 18. — Action de la potasse, 462.
LOKAO (vert de Chine), 247. — Lokaïne, 249; — lokaétine, 250. — Essais de teinture, 252.
LUBRÉFIANT (Mélange), 191.

M

MANGANÈSE. Préparation, 556. — Voy. OXYDES.
MARAIS SALANTS de Portugal, 527.
MÉLASSE. Voy. SUCRE.
MERCAPTAN iséthylique chloré. Action de SO^2K^2 , 310.
MERCURETHYLE (Chlorure de). Préparation et action physiologique, 408.
MÉTAUX. Séparation et dosage électrolytique, 41. — Dépôts électrolytiques, 480.
MÉTHYLATION du groupe phényle dans l'aniline, 123.
MÉTHYLBROMACÉTOL. Action de l'hydrogène, 220.
MÉTHYLCARBINOL (tri-). Oxydation, 215.
MÉTHYLCARBINOLAMINE (tri-), 514.
MÉTHYLDIÉTHYLCARBINOL. Oxydation, 215.
MÉTHYLGUANIDINE. Dérivé glycolique, 52.
MÉTHYL- et DIMÉTHYLPHOSPHINE. Oxydation, 264.
MÉTHYLPROPYLCARBINOL (di-). Oxydation, 215.
MINÉRAIS d'or et d'argent. Traitement, 185; — de fer. Traitement, 397.
MINÉRAUX niobifères et tantalifères, 34.
MINIUM. Fabrication, 133.
MOLYBDATE D'AMMONIUM. Précipitation de l'acide phosphorique, 208.
MORDANTS. Oxyde d'étain, 287.
MORPHINE. Action de l'acide chloracétique, 53.

N

NAPHTALINECARBOXYLAMIDE, 521.
NAPHTOL. Combin. avec l'aldéhyde benzoi- que, 458.

NAPHTYLAMINE. Dérivé acétylé, 79. — Couleur puce, par oxydation, 334.
NARCÈNE. Recherche, 48.
NARCOTINE et sels, 466.
NATALOÏNE, 328.
NICKEL. Dépôt sur métaux, 190.
NIOBITE. Composition, 35.
NIORIUM. Minéraux niobitères, 34.
NITRANILINE (tri-), 355.
— NITRÉS (Dérivés) de la série grasse, 354.
NITRÉTHAL, 163.
NITROBENZÈNE. Action des alcalis, 64. — Rech. dans l'essence d'amandes amères, 243.
NITROCHLOROPHÉNOL, 459.
NITROCRYPTOPINE, 467.
NITRODICHLOROPHÉNOL, 67.
NITROGLYCOL, 163.
NITRONAPHTALINE. Action de HBr , 80; — de PCl^3 , 231.
NITROPAPAVÉRINE, 466.
NITROPHÉNOLS (bi-), 356.
NITROSODIÉTHYLENE, 214.
NOIR ANIMAL. Dosage du sulfure de calcium, 474. — Régénération, 476.
NONYLATES, 221.
NUTRITION DES VÉGÉTAUX. Rôle des matières organiques, 473. — Assimilation des phosphates, 474.

OPIMUM. Rech. de M. Hesse sur ses alcaloïdes, 433.
OR. Traitement des minerais, 185. — Solubilité, stabilité du nitrate d'or, 504.
ORCINE. Synthèse, 289, 541, 544. — Identité de l'orcine synthétique avec celle des lichens, 545.
OUTREMER. Fabrication, 232.
OXALATES. Densité de leurs solutions, 523.
OXAMIDE. Action de $COCl^2$, 401.
OXYANTHRAQUINONE, 93.
OXYBROMURE DE TUNGSTÈNE, 212.
OXYCHLORURE D'ANTIMOINE, 34.
— DE CARBONE. Action sur les amides, 398.
— DE CHROME. Action de PCl^3 , 205.
— DE PHOSPHORE. Action de l'acide borique, 27.
— DE SILICIUM. Action de la chaleur, 256.
— DE TUNGSTÈNE, 211.
OXYCYANURE DE CARBONE, 212.
OXYDATIONS incomplètes dans l'organisme, 292.
OXYDES. Action de PCl^3 , 206. — Ré- luction, 379.
— D'AZOTE (per-). Spectre, 257. — Syn- thèse, 503.

— DE BISMUTH. Solubilité dans la glycérine, 47. — Action de PCl_5 , 206.
 — DE CARBONE. Action sur le fer et ses oxydes, 134. — Action de CrO_3 , 510.
 — DE CHROME. Solubilité dans les alcalis, 253.
 — (bi-). Combin. avec le bichromate de potasse, 396.
 — DE CUIVRE. Solubilité dans la glycérine, 47; — dans les alcalis, 253.
 — D'ÉTAIN. Emploi comme mordant, 287.
 — DE FER. Action de l'oxyde de carbone, 134.
 — (proto-). Préparation et propriétés, 260.
 — DE MANGANESE (per-). Essai, 184. — Régénération, 192.
 OXYLÉPIDÈNE (di-), 78.
 OXYSULFURE DE CARBONE. Isomère, 207.
 OZONE. Préparation, 255. — Appareil, 333. — Proportion dans l'air de la campagne, 444.

P

PAPAVÉRINE et NITROPAPAVÉRINE, 466.
 PAPIER. Pulpe à papier avec le bois, 141.
 — Pâte à papier, 190, 377, 381. — Blanchiment et dessèchement des fibres, 192. — Recherche du ligneux dans le papier, 430. — Papier de sûreté, 479.
 PARAFFINE. Dosage dans la stéarine, 567.
 PARALBUMINE dans la sérosité de l'ascite, 372.
 PEAUX. Tannage, 380. — Traitement, 382.
 PEINTURE sur étain, 526.
 PHÉNOL. Synthèse par glycérine, 62. — Phénol pentachloré, 63. — Dérivés sulfoconjugués, 65. — Action toxique, 82. — Synthèse d'un nouveau phénol, 224. — Phénol monochloracétique et amidacétique, 225. — Transform. en bases, 99, 274. — Combin. avec les aldéhydes, 276, 457. — Phénols binitrés, 356. — Bleu dérivé du phénol, 430. — Oxydation, 455. — Acides sulfoconjugués nitrés, 460.
 PHÉNOQUINONE, 455.
 PHÉNYLBENZYLURÉE, 325.
 PHÉNYLÉTHYLÈNE (tétr-). Dérivés: oxyde, acides sulfoconjugués, 456.
 PHOSPHATES (super-), 192, 334. — Traitement des phosphates, 382. — Assimilation par les plantes, 474.
 PHOSPHINES. Phosphines aromatiques, 262. — Oxydation des phosphines primaires et secondaires, 263.
 PHOSPHORE. Fabrication, 378, 379. — Pro-

priétés réductrices de sa vapeur, 525.
 — Mélange explosif avec chlorate de potasse, 553.
 PHOTOGRAPHIE. Image invisible, 423.
 PIPÉRINE. Rech. de M. Hager, 328.
 PLATINE. Bases ammoniacales (Clève), 100. — Sels de platinamine, 100; — de platinosémidiamine, 105; — de platinemonodiamine, 107; — de diplatinosémidiamine, 109; — de diplatinosémidiamine, 111. — Bases du platine contenant des bases organiques: aniline, 294; — éthylamine, 298. — Composés phosphorés du platine (Schützenberger), 386, 482, 529: chlorure phosphoplatineux, 487; — chlorure phosphoplatinique, 491; — acide phosphoplatineux, 493.
 POIDS ATOMIQUES. Régularités, 26.
 POLYCRASE. Composition, 35.
 POTASSE. Séparation de la soude, 38. — Voy. ALCALIS.
 POTASSIUM. Production, 379.
 PSEUDOCUMÈNE BIBROMÉ, 229.
 PSEUDOMORPHINE et SELS, 464.
 PSEUDOTOLUIDINE. Voy. TOLUIDINE.
 PROPARGYLATE D'ÉTHYLE. Préparation, propriétés et composition, 166, 410.
 PROPIONATE DE BUTYLE, 319.
 — DE PROPYLE, 216.
 PROPYLENIQUES (Combin.), 98, 193, 220, 409, 532. — Chloriodure, 119, 535. — Chlorobromure, 533. — Transform. du chlorure en acétone, et combin. isopropyliques, 219. — Isomères du bromure de propylène, 350.
 PROPYLENE BROMÉ. Dérivés. Identité des bromhydrate et iodhydrate avec les dibromhydrate, etc., d'allylène, 352.
 PROPYLIQUES. Combin. normales, 216, 217. — Voy. ALCOOLS.
 PROTOPINE, 468.
 PYRÈNE. Densité de vapeur, 231.
 PYRITES. Décomposition, 143. — Traitement, 376.
 PYROCATÉCHINE dans les plantes, 77.
 PYROCHLORE. Composition, 35.
 PYRUVINE, 241, 301.

Q — R

QUINAMINE. Nouvel alcaloïde du quinquina, 422.
 QUINIDINE. Séparation de la quinoïdine, 423.
 QUININE. Combin. avec les acides de la bile, 463.
 RÉSINE. Epuration, 384.
 RÉSORCINE. Combin. avec les aldéhydes, 277.

ROSANILINE. Action de l'eau, 332. — Rel. avec l'acide rosolique, 426, 574.
ROUGE TURC par alizarine artificielle, 238.
RUBIDIUM. Extraction et séparation du césium, 551.

SABADILLINE et **SABATRINE**, 470.

SALANT. Composition, 86.

SALIGÉNINE. Transform. dans l'économie, 180.

SANG. Taches, 81. — Sang dans la leucémie, 181. — Cristaux, 183. — Transform. de la bilirubine en mat. col. du sang, 373. — Gaz du sang, 374.

SANTONINE. Rech. dans l'urine, 179.

SAVON. Emploi du silicate de soude, 329. Rech. des alcalis libres, 429. — Falsification des savons de potasse, 570.

SCORIES. Analyse, 474.

SÉCRÉTION des larves de *Cymex*, 82.

SZL MARIN. Voy **CHLORURE** de **SODIUM**.

SELENIUM. Sulfure, 118. — Volatilisation apparente, 554. — Dissociation de H^2Se , 554.

SILICATE D'ÉTHYLE. Prépar. par iodure de silicium, 290.

— **DE SODIUM.** Emploi dans la fabrication des savons, 329, 570; — pour le lavage de la laine, 330.

SILICOÉPHTILIQUE (Série), 53, 511.

SODIUM. Production, 379.

SOLUTIONS SALINES. Densités, 522.

SORBITÉ, 560.

SOUDE. Sépar. de la potasse, 38. — Hydrate cristallisé, 448. — Voy. **ALCALIS**.

SOUFRE. Spectre d'absorption, 259.

SPECTROSCOPIE. Raies d'absorption des solutions des acides hypoazotique, hypochloreux, hypochlorique et chlorureux, 257; — du chlore et du chlorure d'iode, 258; — du soufre, de l'acide sélénieux et de l'acide hypochloreux, 259.

STANNATES ALCALINS. Fabrication, 382.

STRYCHNINE. Réaction, 48. — Combin. avec les acides de la bile, 463.

SUCCINAMIDE et **SUCCINIMIDE.** Réactions et transform., 222.

SUCCINATE DE ZINC. Combin. avec AzH^3 , 162.

SUCRATE DE CHAUX, 155.

SUCRE. Extraction des mélasses, 141. — Purification des sucrares, 142. — Sucre dans l'urine, 177, 182, 507. — Fabrication, 189, 379. — Raffinage, 189. — Décoloration des sirops, 189. — Traitement des mélasses par la baryte, 233. — Contraction des solutions de sucre

et nouveau procédé saccharimétrique, 282. — Action de l'eau et de la chaleur, 442, 481. — Régénération du noir animal, 476.

— **DE LAIT.** Fermentation, 271.

SULFATES ALCALINS. Fabrication, 144, 190. — Caustification, 334.

— **D'AZOTYLE.** Voy. **CRISTAUX** des chambres de plomb.

— **DE CHROME.** Dissociation, 25.

— **FERRIQUE.** Dissociation de ses solutions, 25; — leur densité, 523.

— **DE SODIUM.** Sursaturation, 156. — Fabrication, 190, 376.

SULFITE ACIDE DE BARYUM; DE PLOMB. Décomposition spontanée, 256.

— **DE POTASSIUM.** Action sur $CSCI^4$, 307; — sur CS^2 , 310; — sur les composés renfermant CCl^2 , 310.

SULFOBROMURE DE PHOSPHORE. Action de l'eau, 114. — Sulfochlorobromure. — Chlorure éthylsulphosphoreux et dérivés, 115.

SULFOCHLORURE DE CARBONE, 145.

SULFOCYANATES MERCURIQUES doubles, 345.

SULFURES. Décomposition des sulfures solubles par l'eau, 29.

— **ALCALINS.** Transform. en alcalis caustiques, 335.

— **D'ARSENIC**, 30.

— **DE BARYUM.** Transform. en baryte, 335.

— **DE CALCIUM.** Dosage dans le charbon d'os, 474.

— **DE CARBONE.** Action du chlore, 145.

— Action de l'eau, 253; — de la chaux, etc, 254. — Recherche, 255.

— Action de SO^2K^2 , 310. — Emploi pour l'extraction des huiles, 476.

— **MÉTALLIQUES.** Attaque par le brome, 40. — Formation, 503.

— **DE SÉLÉNIO.** Préparation et propriétés, 118.

SUPERPHOSPHATES, 192, 334.

SURSATURATION. Température de cristallisation des solutions sursaturées, 146.

— Nouvelle méthode pour préparer ces solutions, 200. — Sursaturation du chlorure de sodium, 201.

T

TANNAGE, 380.

TANNIN. Action de l'amidon, 60.

TANTALE. Minéraux tantalifères, 34. — Combinaisons, 260.

TANTALITE, 35.

TEINTURE et **IMPRESSION.** Teinture par le vert de Chine, 252. — Teinture des déchets de laine, 282. — Teinture sur

- soie, laine et laine-coton, en nuances diverses, 331. — Impr. sur laine, etc., de dessins en noir ou en couleur, 383. — Teinture de la laine et autres matières filamenteuses, 384. — Composition remplaçant le sucre en teinture, 384. — Emploi de la caséine comme épaississant, 565. — Impression de la coralline sur laine, 576.
- TELLURE. Volatilisation apparente, 554.
- TÉRÉBENTHINE. Fabrication, 384.
- TERPINE. Transform. en cymène, 16.
- TÉTRAPHÉNYLÉTHYLÈNE. Voy. PHÉNYL-ÉTHYLÈNE.
- THERMOCHEMIE. Chaleur de combustion des lignites, 18. — Formation des composés organiques nitrés, 158. — Affinité de l'hydrogène pour le chlore, etc., 202. — Constantes thermochimiques (Thomsen), 341.
- THORINE. Séparation, 35.
- TOLUÈNE CHLORÉ. Dérivés sulfoconjugués et transform. en orcine, 541.
- TOLUIDINE. Séparation des toluidines isomériques, 4. — Dosage, 5. — Préparation de la pseudotoluidine, 7. — Dérivés de l'orthotoluidine, 124. — Combin. avec les iodures métalliques, 227. — Action sur le chloral, 406.
- TOLUIDINURÉE (pseudo), 69.
- TRIÉTHYL..., etc. Voy. ÉTHYL..., etc.
- TUNGSTÈNE. Rech. de M. Roscoe, 209.
- TYROSINE. N'est pas modifiée dans l'organisme, 180.
- URAMIDOBENZOATE D'ÉTHYLE, 125.
- URANE. Séparation du fer, 37. — Acétates doubles, 209.
- URÉE. Non production par albumine, 80. — Variations dans l'urine, 292. — Son isomère, l'isurétine, 446. — Action de COCl_2 , 398.
- URINE. Dosage de l'acide urique, 176, 507. — Présence normale du sucre, 177. — Rech. de l'albumine, 178; — de la santonine, 179. — Élimination des sels alcalins, 180. — Dosage du sucre, 182, 507.
- URIQUE (Groupe). Recherches synthétiques, 49, 159.
- VALÉRIANATE DE ZINC. Combin. avec AlH_3 , 161.
- VANADIUM. Réaction des vanadates, 42. — Dosage, 43.
- VANILLE (Givre de), 12.
- VÉGÉTAUX. Répartition des alcalis, 83. — Nutrition, 473. — Assimilation des phosphates, 474.
- VERRES de baryte, 283. — Fabric. du cristal, 383.
- VERT de Chine. Rech. de Cloëx et Guegnel, 247.
- VIN. Vieillessement, 189. — Rech. du cidre, 429.
- WÄHLÉRITE. Composition, 35.
- YTTROTANTALITE, 35.
- ZINC. Dosage volumétrique, 112.



CHEMISTRY LIBRARY
100 Hildebrand Hall

642-3753

PERIOD 1

2

3

2-HR USE

6

RESERVE

RENEWABLE BY TELEPHONE

DUE AS STAMPED BELOW

FORM NO. DD5A

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
BERKELEY, CA 94720

APR 2 1980

U.C. BERKELEY LIBRARIES



C036525131

QD

1

S6

SER. 2

V. 17

CHEMISTRY
LIBRARY

137

8

7 LUN

